

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA SOLAR BASEADA EM PIGMENTO  
FOTOSENSIBILIZADOR**

**ANDREY MARCOS PINHO DA SILVA**

MANAUS-AM

2016

ANDREY MARCOS PINHO DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE CÉLULA SOLAR BASEADA EM PIGMENTO  
FOTOSENSIBILIZADOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração: Química de Materiais.

Orientador: Walter Ricardo Brito

MANAUS-AM

2016

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586d Silva, Andrey Marcos Pinho da  
Desenvolvimento de Célula Solar Baseada em Pigmento  
Fotossensibilizador / Andrey Marcos Pinho da Silva. 2016  
104 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Walter Ricardo Brito  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Corantes fotoexítaveis. 2. Células Solares Sensibilizadas. 3.  
Mytaceae. 4. TiO<sub>2</sub>. I. Brito, Walter Ricardo II. Universidade Federal  
do Amazonas III. Título

## DEDICATÓRIA

*Ao meu avô Adriano (in memorian),  
que perpetuamente se faz presente no  
pensamento de toda a família Pinho, que  
sempre com jeitinho e amor encantava a  
todos.....*

*A minha avó Esmeralda (in  
memorian), que nunca mediu forças de  
amar sem medidas a todos seus  
familiares....*

Dedico ....

## **AGRADECIMENTOS**

Escrever agradecimentos é sempre um desafio, ainda mais quando você já está exaltado de escrever, então vamos começar.

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus, pois sem ele nada é possível. E muito obrigado por agir grandemente em minha vida.

À minha mãe Ana Lúcia, por ser meu exemplo de pessoa e humildade, que sempre pensa no próximo sem pensar em si, ao meu padrasto Ronald por todo o apoio durante todos esses anos, minhas irmãs Anny e Raianny por todo amor, aos meus cunhados considerados: Danilo e Jeremias, as minhas irmãs de família e de coração Lizandra e Liziane, a minha vizinha (Raimunda) que sempre esteve comigo em todas as etapas da minha vida e meu avô (Raimundo), meus tios e tias, em especial minha tia Adriana que me encaminhou nos primeiros passos do saber, e minha tia Telma que sempre esteve nos bons e maus momentos (e pelas noites no forró), minha tia Norma por suas orações incessantes, tia Ormindá por sua grande admiração por minha pessoa. Meus tios, Jerry e Almir por serem exemplo de homem e pessoas humildes de coração.

Quero agradecer grandemente ao meu orientador neste trabalho, Prof. Dr. Walter Ricardo Brito, que merece meu total respeito, pela pessoa que és. Sempre atento a qualquer dúvida, questionamentos por minha parte no decorrer do trabalho.

Aos professores Prof. Dr. Leandro Pocrifka e Prof. Dr. Raimundo Passos pelas implicações e sugestões no exame de conhecimento.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química e a Secretária do PPGQ em especial ao Técnico Administrativo Bruno Amorim.

Aos alunos do Laboratório de Eletroquímica e Energia e o Grupo de Pesquisa de bioeletrônica e dispositivos fotovoltaicos em especial aos alunos de iniciação científica: Brenda, Lucas (Tornado), Quelren e Claudinor, a aluna de mestrado, Jackeline e doutorado Maria Oneide e Igor, e em especial minha amiga do coração Relem Cativo (Doutora), com sua simplicidade, humildade e carisma sempre me ajudando em tudo que eu preciso (ainda lhe devo muito desde do dia das análises do IV ) a meu amigo Adalton, que sempre esteve disposto em me auxiliar e me ajudar nas pastilhas de IV e análise das mesmas, ao meu amigo Daniel por toda ajuda no Labview e pelo momentos de distração, ao técnico de laboratório do curso de geologia Alfredo por todas as análises de DRX.

Agradeço aos mestres do saber, prof. Dr. Alcicley da Silva Abreu, pelo voto do confiança no trabalho final do curso de graduação, ao prof. Dr. Gabriel Luiz, por todo conhecimento adquirido durante a iniciação científica. Prof. Msc. Lanna Lobo, que sempre com seu jeito descontraído, me leva as gargalhadas. Aos meus amigos de longa data Hítalo Manini, Larissa Barroso, Aglison, Keyla, Pedro e Marta por todos os momentos descontração e conversas na época de graduação. A professora Suzan Xavier, que em pouco tempo se tornou uma amiga muito especial na minha vida. Aos meus amigos de ensino médio da Escola Estadual Petrônio Portela (sintam todos incluídos). Ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas docentes e discentes.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que acreditaram na minha conquista, que sempre me incentivaram e deram apoio para enfrentar e superar as dificuldades encontras.

## RESUMO

Estudos referentes a questões energéticas estão em amplo desenvolvimento no meio científico, é o estudo da conversão de energia solar em energia elétrica, com a utilização de células solares exerce um principal papel no que se fala de energias renováveis. Baseado nisso algumas modificações vem ocorrendo no desenvolvimento de células modernas, um dos dispositivos que se destacam nesse desenvolvimento, são as células solares baseadas no uso de corantes fotoexcitáveis ou sensibilizadores. Neste trabalho utilizou-se os pigmentos FB01 e FB02, como sensibilizadores de células solar fotoeletroquímica. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas pelo método sol-gel, e seu tamanho de partícula foi determinado por DRX (20 nm) e análise topográfica via MEV. As propriedades óticas e estruturais ( $\text{TiO}_2$ , FB01 e FB02) foram investigados por espectroscopia UV-Vis e de Infravermelho. Com relação ao eletrólito, estudou-se a modificação deste por um eletrólito polimérico analisando diferentes concentrações de plastificantes (25%, 50% e 70 %). Os parâmetros elétricos são: para FB01, temos:  $I_{sc}$ :  $2,184 \times 10^{-7}$ ,  $V_{oc}$ : 0,17414,  $n$ :  $5,521 \times 10^{-5}$ ,  $P_{máx}$ :  $4,831 \times 10^{-9}$ ,  $V_{mp}$ : 0,068148,  $ff$ : 12. E para o FB02, temos:  $I_{sc}$ :  $1,877 \times 10^{-5}$ ,  $V_{oc}$ : 0,03209,  $n$ : 0,0017,  $P_{máx}$ :  $1,486 \times 10^{-7}$ ,  $V_{mp}$ : 0,016112,  $ff$ : 24.

**PALAVRAS-CHAVE:** Células Solares Sensibilizadas, Corantes fotoexcitáveis, Mytaceae.

## ABSTRACT

Studies involving renewable energies have a leading role in the global scientific context. Due to the need of improve the use of renewable energy resources have been developed new generations of solar cells that enable made devices more efficient, with low-cost and versatile applications. The solar cells based on the use of photosensitizing dyes have a significant potential for applications in low cost photovoltaic devices. In this work were employed vegetal pigments as photosensitizing agents of the nanostructured semiconductor layer of the TiO<sub>2</sub> in solar cells of the modified Grätzel type. The TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by sol-gel method, and its average particle size was determined by techniques of XRD and SEM. The structural and optical properties of the pigments and the semiconductor layer were studied using UV-Vis spectroscopy and FTIR. Were performed studies in order to optimize the performance of the devices through the modification of the composition of the non-aqueous liquid electrolyte that has been replaced by a solid polymeric electrolyte. The electrochemical characterization was made using the voltammetry techniques and electrochemical impedance spectroscopy that allowed deepen in to the efficiency parameters and the charge mobility through the different layers that constitute the photovoltaic device. The electrical characterization of FB0  $I_{sc}$ :  $2,184 \times 10^{-7}$ ,  $V_{oc}$ : 0,17414,  $n$ :  $5,521 \times 10^{-5}$ ,  $P_{m\acute{a}x}$ :  $4,831 \times 10^{-9}$ ,  $V_{mp}$ : 0,068148,  $ff$ : 12. And FB02  $I_{sc}$ :  $1,877 \times 10^{-5}$ ,  $V_{oc}$ : 0,03209,  $n$ : 0,0017,  $P_{m\acute{a}x}$ :  $1,486 \times 10^{-7}$ ,  $V_{mp}$ : 0,016112,  $ff$ : 24.

**KEY-WORDS:** Sensitized Solar Cells, Photoexitable dyes, Mytaceae.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro da radiação solar extraterrestre (AM=0) e terrestre (AM= 1,5) .....	21
<b>Figura 2.</b> Distribuição da insolação no mundial .....	22
<b>Figura 3.</b> Representação da junção p-n .....	23
<b>Figura 4.</b> Curva característica de uma junção p-n iluminada .....	25
<b>Figura 5.</b> Quadrantes da curva característica de uma junção PN .....	26
<b>Figura 6.</b> Célula Solar Sensibilizada por Corante .....	27
<b>Figura 7.</b> Estrutura cristalina (a) Anatase e (b) Rutilo .....	28
<b>Figura 8.</b> Estrutura da clorofila.....	33
<b>Figura 9.</b> Exemplos de estruturas de carotenóides .....	35
<b>Figura 10.</b> Estrutura fundamental do flavonóides .....	36
<b>Figura 11.</b> As quatro formas em equilíbrio de uma antocianina em meio aquoso .....	37
<b>Figura 12.</b> Aspecto Foliar Myrceae Sylvatica .....	40
<b>Figura 13.</b> Sistema de caracterização de células solares .....	41
<b>Figura 14.</b> Circuito equivalente (a) e característica da curva I-V (b) de uma célula solar comparada com um diodo .....	42
<b>Figura 15.</b> Parâmetros da curva corrente <i>versus</i> tensão .....	43
<b>Figura 16.</b> Esquema básico da síntese do eletrólito polimérico .....	50
<b>Figura 17.</b> Ilustração do método de deposição de TiO <sub>2</sub> em ITO .....	52
<b>Figura 18.</b> Placas de ITO TiO <sub>2</sub> fotosensibilizadas por extratos vegetais .....	52
<b>Figura 19.</b> Célula Solar Sensibilizada por Extrato Natural .....	53
<b>Figura 20.</b> Sistema de caracterização elétrica .....	56
<b>Figura 21.</b> Difratoograma de TiO <sub>2</sub> .....	57

<b>Figura 22.</b> Difratoograma de Nanotubo TiO <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 23.</b> Imagens de MEV para amostras de TiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 24.</b> IV- TF de TiO <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 25.</b> Espectro UV-VIS do FB01 em diferentes solventes.....	64
<b>Figura 26.</b> Espectro UV-VIS do FB01 e FB02 extraídos em água .....	65
<b>Figura 27.</b> Espectro IV do FB01 e FB02 extraídos em água .....	66
<b>Figura 28.</b> Amostras de DRX de FB02 e FB01 .....	67
<b>Figura 29.</b> Curva de TG do pigmento de amostra sólida (FB02) e líquida (FB01) .....	69
<b>Figura 30.</b> Curva de DTA do pigmento de amostra sólida (FB02) e líquida (FB01).....	69
<b>Figura 31.</b> Esquema do movimento dos íons lítio .....	71
<b>Figura 32.</b> Condutância <i>versus</i> massa de LiClO <sub>4</sub> .....	72
<b>Figura 33.</b> Condutância <i>versus</i> massa de LiClO <sub>4</sub> com (I NaI) .....	72
<b>Figura 34.</b> Voltametria FB01(UV) .....	74
<b>Figura 35.</b> Voltametria FB02(UV) .....	74
<b>Figura 36.</b> Voltametria FB01(eletrólito padrão) .....	75
<b>Figura 37.</b> Voltametria FB02(eletrólito padrão) .....	76
<b>Figura 38.</b> FB01 utilizando eletrólito de iodeto de potássio e iodo.....	77
<b>Figura 39.</b> FB02 utilizando eletrólito de iodeto de potássio e iodo.....	77
<b>Figura 40.</b> CV de extratos amazônicos.....	78
<b>Figura 41.</b> EIE de FB02, FB01 e TiO <sub>2</sub> sob iluminação .....	79
<b>Figura 42.</b> Voltametria Cíclica do Eletrólito Polimérico A9 e A9. 1 .....	80
<b>Figura 43.</b> Impedância bia de 0.2 V .....	81
<b>Figura 44.</b> Impedância bia de 0.2 V eletrólito polimérico de LiClO <sub>4</sub> eletrólito polimérico de LiClO <sub>4</sub> -NaI I .....	82

<b>Figura 45.</b> Montagem da célula onde em (a) extrato natural, (b) sistema de deposição ITO  TiO <sub>2</sub> , (c) TiO <sub>2</sub> em processo de secagem, (d) TiO <sub>2</sub> pós tratamento térmico, (e) sensibilização do TiO <sub>2</sub> , (f) pós sensibilização do TiO <sub>2</sub> , (g) pós sensibilização do TiO <sub>2</sub> em meio básico e (h) célula solar finalizada. ....	83
<b>Figura 46.</b> Microscopia ótica ITO TiO <sub>2</sub> .....	84
<b>Figura 47.</b> Impedância Eletroquímica de FB01, FB02 e TiO <sub>2</sub> sob iluminação de luz halogêneo a um potencial de 0V.....	85
<b>Figura 48.</b> Calculadora de Silício Amorfo da marca Elgin .....	86
<b>Figura 49.</b> Plataforma de testes .....	87
<b>Figura 50.</b> Espectro de emissão da lâmpada halogêneo de 50 W .....	88
<b>Figura 51.</b> Curvas densidade de corrente (J) <i>versus</i> (V) potencial para o dispositivo padrão .....	89
<b>Figura 52.</b> Curvas densidade de corrente <i>versus</i> potencial para o dispositivo formando por FB01.....	91
<b>Figura 53.</b> Curvas densidade de corrente <i>versus</i> potencial para o dispositivo formando por FB02 .....	92
<b>Figura 54.</b> Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio .....	93
<b>Figura 55.</b> Curva de densidade de corrente <i>versus</i> a tensão (volts) com iluminação de lâmpada de xenônio .....	94

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Análise físico-química FB01 e FB02 .....	62
<b>Quadro 2.</b> Parâmetros físico-químicos de extratos amazônicos Pigmentos Naturais ..	63
<b>Quadro 3.</b> Especificações de teste para célula solar (DATASHEET, S Data).....	86
<b>Quadro 4.</b> Parâmetros elétricos da célula de silício amorfo .....	89
<b>Quadro 5.</b> Parâmetros Elétricos para FB01 .....	91
<b>Quadro 6.</b> Parâmetros Elétricos para FB02 .....	92
<b>Quadro 7.</b> Parâmetros Elétricos de Extratos Amazônicos .....	94

## LISTA DE SIGLAS

ITO	Óxido de índio dopado com estanho
UV-VIS	Ultravioleta-visível
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
E <sub>g</sub>	Energia de gap
Gap	Banda proibida
DSSC	Célula solar sensibilizada por corante
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FB01	<i>Myrcia Sylvatica</i> em meio ácido
FB02	<i>Myrcia Sylvatica</i> em meio básico
I <sub>sc</sub>	Corrente de curto-circuito
V <sub>oc</sub>	Tensão de circuito aberto
P <sub>máx</sub>	Potência máxima
FF	Fator de forma
<i>n</i>	Eficiência
$\epsilon$	Absorvidade molar
SMU	Unidade de alimentação e medição
AM	Air Mass

## SUMÁRIO

<b>Introdução</b> .....	<b>16</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>19</b>
Objetivo Geral.....	19
Objetivo Específico.....	19
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>20</b>
Energia Solar.....	20
Células Solares.....	22
Células Solares Sensibilizadas por Corante .....	26
Dióxido de Titânio .....	28
Síntese via Sol-Gel.....	29
Sensibilizadores .....	31
Complexos Metálicos .....	31
Pigmentos Naturais .....	32
Clorofila .....	32
Carotenóide .....	34
Antocianinas .....	36
Myrcia Sylvatica .....	39
Simulador Solar .....	40
Parâmetros Elétricos .....	41
<b>Metodologia</b> .....	<b>46</b>
Limpeza das placas de ITO.....	46
Obtenção dos Extratos .....	47
Myrcia Syvatica .....	48
Açaí (Euterpe oleracea).....	48
Urucum (Bixa orellana).....	48
Crajiru (Arrabidaea chica).....	48
Síntese do Eletrólito Líquido .....	49
Síntese do Eletrólito Polimérico .....	49

Síntese do TiO <sub>2</sub> .....	50
Síntese dos Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	50
Preparo da Pata de TiO <sub>2</sub> .....	51
Sensibilização .....	51
Contra Eletrodo .....	52
Montagem do Dispositivo .....	52
Caracterização Espectroscópica UV-Vis .....	53
Caracterização Espectroscópica IV-FT .....	53
Microscopia .....	53
Microscopia Ótica .....	53
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	53
Difração de Raios-X .....	54
Análise Térmica .....	54
Medidas Eletroquímicas .....	54
Voltametria Cíclica .....	54
Impedância Eletroquímica .....	55
Caracterização Elétrica .....	55
<b>Resultado e Discussão .....</b>	<b>56</b>
Difração de Raios-X .....	56
Síntese de Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	57
Microscopia Eletrônica de Varredura .....	58
Espectroscopia de Infravermelho .....	59
Parâmetros Físico-Químicos dos Extratos .....	60
Myrcia Sylvatica .....	60
Espectroscopia Ultravioleta-Visível .....	63
Espectrometria de IV – FB01 e FB02 .....	64
Difração de Raios X - FB01 e FB02 .....	65
Análise Térmica dos Extratos FB01 e FB02 .....	67
Eletrólito .....	69
Ensaio Eletroquímico .....	72
Ensaio de degradação UV .....	72
Eletrodofotoativo em FB01 e FB02 .....	74

Voltametria Cíclica .....	75
Estudo sobre a composição polimérica .....	78
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	80
Resultados Referentes ao Dispositivo.....	81
Montagem do Dispositivo .....	81
Determinação da Espessura de TiO <sub>2</sub> .....	83
EIS do dispositivo .....	83
Caracterização Elétrica .....	85
Parâmetros Elétricos dos Dispositivos .....	87
<b>Conclusão .....</b>	<b>95</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>97</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A elevação do consumo de energia, nos últimos anos tem sido motivada tanto pela inserção de novas tecnologias em escala global como pelos diferentes processos de inclusão social que colocam ao alcance de amplos setores populacionais novas tecnologias da informação e de comunicação. Estes processos inclusivos têm disparado significativamente o consumo de energia elétrica em regiões isoladas dos centros urbanos e das grandes redes de distribuição de energia elétrica. Igualmente pode ser ressaltado, o apelo mundial pelo emprego de fontes renováveis de energia de baixo impacto ambiental que limitem o emprego de combustíveis fósseis e da energia nuclear. Assim, à procura por fontes de energias alternativas que possibilitem responder a demanda energética e aos apelos ambientais vem se tornando uma prioridade na comunidade científica mundial.

Deste modo, uma forma de energia dita renovável é a energia solar ou definida como energia fotovoltaica. Este tipo de fonte energética consiste basicamente na conversão direta da energia solar em eletricidade (DERRINGTON *et al.*, 2009). Analisando aspectos geográficos o fornecimento da energia do Sol para a Terra pode ser mensurado em cerca de 3.072 joule por ano, cerca de 10.000 vezes mais do que a população global necessita. Portanto, se fossemos cobrir 0,1 % da superfície da terra com células solares com uma eficiência de 10 % seria suficiente para satisfazer a demanda mundial de energia por um ano (AGNALDO *et al.*, 2006).

Evidenciando a potencialidade do espaço geográfico brasileiro para esse tipo de energia temos algumas vantagens, tais como: a grande área territorial com regiões com elevada taxa de insolação anual, outro aspecto que pode ser evidenciado para utilização da energia solar está relacionado ao possível desenvolvimento de regiões remotas, o

qual o custo da geração de eletricidade se torna elevado. Desta forma, podemos observar que esse tipo de energia fornece uma ampla possibilidade a médio e longo prazo para o aproveitamento de forma racional.

Admitindo tal potencialidade da referida matriz energética, o dispositivo que possui a função de conversão de energia solar em energia elétrica é denominado de célula solar. Portanto, as células baseadas em silício cristalino foram as primeiras a serem utilizadas em grande escala, porém o grande problema desse tipo de dispositivo está relacionado à fase de processamento desse insumo que requer a liberação de muitas substâncias tóxicas para o meio ambiente (PATROCÍNIO *et al.*, 2010).

Neste âmbito é evidenciado um novo tipo de célula que está baseada em arranjo molecular orgânico, possuindo características como leveza, flexibilidade e a possibilidade de superar o limite de Shockley-Queisser (SHOCKLEY *et al.*, 1961), que as tornam potenciais candidatos para futuramente suprir grande parte da nossa demanda energética. Segundo Brito (2013) as células solares podem ser divididas em três grandes áreas: oligômeros, polímeros e células solares sensibilizadas por corante.

Segundo Agnaldo (2006) as células solares sensibilizadas por corante são umas das mais promissoras possibilidades de aperfeiçoar o aproveitamento da energia solar para geração de eletricidade com baixo custo, desenvolvidas no início da década de 90 pelo pesquisador Michael Gratzel, seu arranjo estrutural está relacionado à utilização de um semicondutor nanoparticulado, onde é difundido um corante sobre esta matriz. Alguns estudos já reportam eficiências de até 11 % utilizando um corante à base de complexos de metais de transição (BARBÉ *et al.*, 1997). Apesar de eficientes esses corantes requerem várias etapas de síntese e purificação, o que implica no aumento do custo final do dispositivo. Desta forma, atualmente busca-se substituir esses metais

complexados por substâncias orgânicas com uma boa absorção na região do visível e que tenham propriedades de atuar como fotossensibilizadores com alta eficiência e promovendo a foto-injeção de cargas (HAGFELDT e GRATZEL, 2000).

Considerando a importância do desenvolvimento dessa temática na região amazônica, o presente trabalho propõe estudar e aplicar novas moléculas fotossensibilizadoras utilizando extratos vegetais amazônicos assim como, a realização das respectivas caracterizações óticas, estruturais e a apresentação do protótipo final.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Desenvolver células solares baseadas em extratos amazônicos fotossensibilizadores.

### **2.2 Específico**

- ✓ Sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ;
- ✓ Caracterizar estrutural e morfológicamente o  $\text{TiO}_2$ ;
- ✓ Estudar os aspectos óticos, térmicos e estruturais dos extratos;
- ✓ Analisar a influência da modificação do eletrólito;
- ✓ Estudar preliminarmente a fotodegradação UV sobre os eletrodos fotoativos preparados;
- ✓ Estudo eletroquímico sobre interfaces;
- ✓ Elaborar protótipos de células solares do tipo DSSC bem como determinar parâmetros elétricos destes dispositivos.

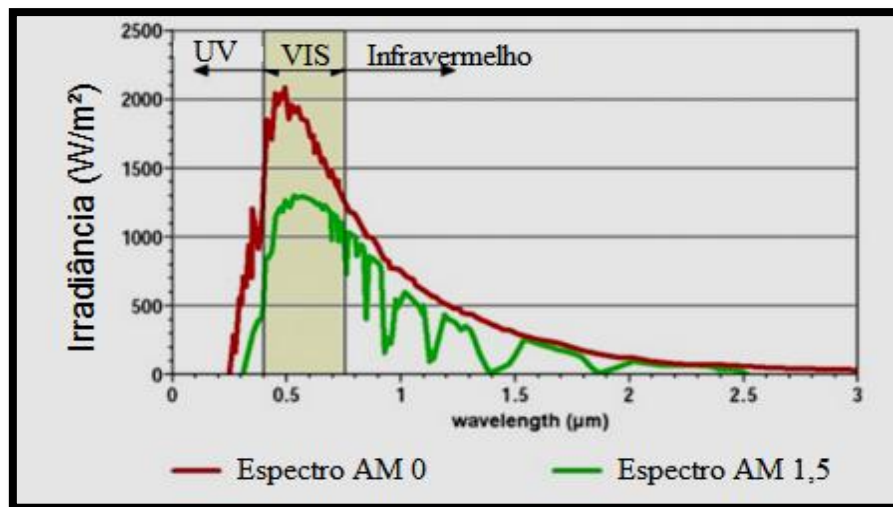
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Energia Solar

A demanda global por energia cresce exponencialmente, portanto as energias ditas renováveis recebem uma atenção especial, no que se reporta com relação à geração de energia, uma forma de energia que vem se destacando como uma potencialidade é a energia solar (BISQUERT, 2002; PEREIRA *et al.*, 2006). A conversão de energia em eletricidade pode ser realizada a partir de células solares fotovoltaicas. Entre outras aplicações, as células fotovoltaicas podem ser empregadas em situações em que a rede elétrica não está disponível. Isso pode trazer muitos benefícios para cerca de 1,6 bilhões de pessoas no mundo que ainda não têm acesso à eletricidade, uma vez que vivem em áreas onde as dificuldades e os custos para estender a rede elétrica são elevados economicamente (PEREIRA *et al.*, 2006; WEHR, 2008). O desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica teve início em 1839, quando Edmond Becquerel observou pela primeira vez o efeito fotovoltaico, ao perceber a geração de corrente elétrica e voltagem em placas metálicas imersas em eletrólito, quando da sua exposição à luz. A origem do termo fotovoltaico vem da união do termo grego “phos” (luz) e do termo “voltaic” (eletricidade), em homenagem a Alessandro Volta o primeiro a estudar processos envolvendo a eletricidade, segundo Marcolino (2011).

A radiação solar antes de atingir a superfície terrestre sofre diversas alterações que dependem da espessura e composição da atmosfera terrestre. A espessura da camada de ar atravessada depende do trajeto desses raios até o solo. Portanto esse trajeto depende do ângulo de inclinação da incidência da radiação em relação à linha perpendicular à superfície terrestre, conhecido como ângulo zenital (EBERHARDT, 2005). Desta forma a massa de ar que é atravessada pelos raios é definida

internacionalmente pela sigla AM (do inglês, Air Mass) e pode ser calculada como sendo o inverso do cosseno no ângulo zenital. Que no qual corresponde a um valor médio de  $AM = 1,5$ . Segundo Eberhardt (2005) esse valor é usado como referência internacional em quase todos os estudos e análises de sistemas fotovoltaicos, que corresponde ao comportamento médio da radiação solar de um ano. A Figura 1 demonstra o espectro AM.

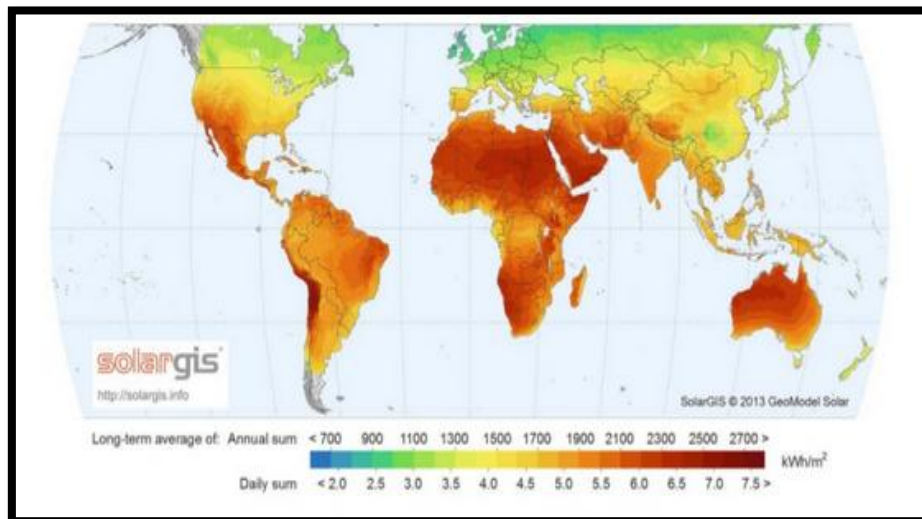


**Figura 1.** Espectro da radiação solar extraterrestre (AM=0) e terrestre (AM= 1,5)  
MACAGNAN, 2010.

A irradiância total que atinge a superfície terrestre é o resultado da soma da radiação direta, que corresponde aos raios solares que incidem diretamente no plano com o ângulo zenital, e a radiação difusa correspondem aos raios solares que sofrem difração na atmosfera ou reflexão nas nuvens, poeiras ou em outros objetos.

Assim a irradiância total medida na superfície terrestre pode variar em função da localização geográfica, da hora do dia, do dia do ano, das condições climáticas, da composição da atmosfera, da altitude e de alguns outros fatores. Desta forma é admitido um valor padrão pela indústria do setor, que no qual é de  $1.000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ , para avaliar o desempenho de células e módulos fotovoltaicos. A insolação é definida como a energia

solar que é incidente sobre uma determinada área plana ao longo de um período de tempo e é expresso em  $\text{W.h.m}^{-2}$ . Para efeitos práticos de dimensionamento costuma-se usar tabelas e mapas de insolação com valores diários expressos em  $\text{W.h.m}^{-2}\text{-dia}$  (MACAGNAN, 2010). Portanto a Figura 2 ilustra valores diários de insolação horizontal terrestre.

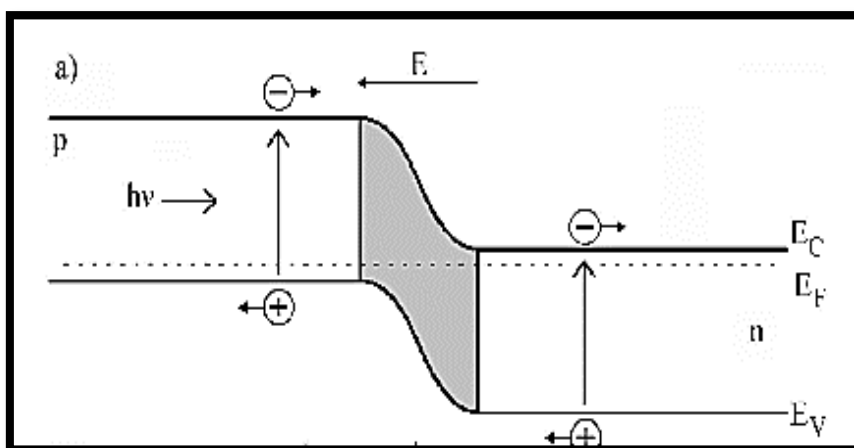


**Figura 2.** Distribuição da insolação no mundial  
**SolarGis, 2015**

### 3.2 Células Solares

O fundamento de uma célula solar está baseado em uma propriedade dos materiais semicondutores em converter luz solar por meio do efeito fotovoltaico (BETTIGNIES, 2006; GONÇALVES, 2008). Portanto, admitindo células solares de primeira geração, o processo de geração de corrente está relacionado ao efeito gerado na junção PN, onde P representa o excesso de carga positivo ou buraco e o tipo N representa o excesso de carga negativa ou elétrons. Desta forma, os materiais semicondutores, dopados ou não, são caracterizados por uma banda de energia ou simplesmente gap (banda proibida), que dita a diferença energética entre a banda

valência ( $E_V$ ) e a banda de condução ( $E_C$ ), devido ao processo migratório de elétrons que é gerada, surgissem um campo elétrico na região da interface como consequência do desequilíbrio de cargas de cada lado da junção. Como resultado final deste processo, as bandas de energia são curvadas como pode ser observado na Figura 3, dando origem a uma região que é conhecida como região de depleção, cuja principal característica é a falta de portadores de carga livres, elétrons ou buracos (POLO, 2004).



**Figura 3.** Representação da junção p-n (POLO, 2004).

O processo de fluxo de elétrons da banda de valência para a banda de condução se dá intrinsecamente por meio de uma iluminação de energia  $h\nu$ , onde este sistema pode ser conhecido como par elétron-buraco. Quando a iluminação é retirada deste sistema, ocorre a recombinação do par elétron-buraco, com os elétrons excitados retornando para a banda de valência. Um fato importante a ser destacado é a magnitude da radiação, a energia deve ser maior que a energia de gap para ser efetivamente aproveitada, energias menores que a energia do gap não conseguem excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução e como não existem estados eletrônicos entre as duas bandas de energia, não haverá excitação. Desta forma, o processo de



conversão da radiação solar em corrente elétrica se dá fundamentalmente pela geração de pares elétron-buraco devido à absorção de fótons providas de uma radiação incidente (POLO, 2004).

Levando-se em consideração o processo de fotoexcitação no material semiconductor, os elétrons podem se deslocar até uma região de depleção antes de se recombinarem, de forma a serem acelerados pelo campo elétrico formado na interface da junção p-n como demonstrado na Figura 3. Desta forma, contribuindo com a geração de corrente neste sistema. A partir destas definições um equacionamento pode ser definido, admitindo uma corrente total ( $I$ ). Segundo Costa (2011) a corrente total é definida de acordo com a Equação 1:

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{kt}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1)$$

Portanto a corrente na junção causada pela geração óptica destes portadores é dada pela Equação 2:

$$I_{op} = qAg_{op}(L_p + L_n + W) \quad (2)$$

Assim, para uma junção p-n iluminada por fótons de energia  $h\nu > E_g$  polarizada diretamente ou reversamente, pode-se escrever a seguinte equação de corrente (Equação 3):

$$I = I_o(e^{qV/KT} - 1) - I_{op} \quad (3)$$

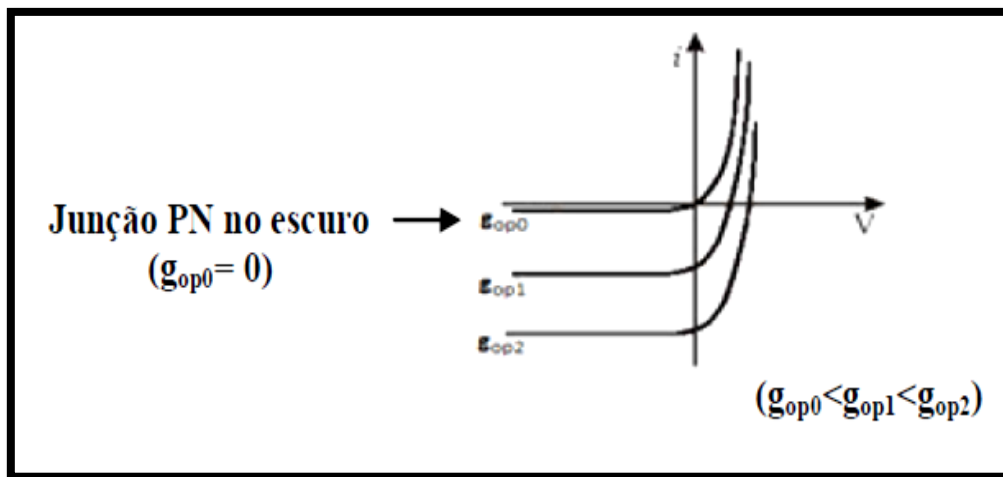
Onde  $I_o$  corresponde à corrente que surge no diodo devido aos portadores gerados pela temperatura (Equação 4):

$$I_o = qA\left(\frac{L_p}{\tau_p} p_n + \frac{L_n}{\tau_n} n_p\right) \quad (4)$$

Assim, substituindo as equações (3) e (4) na equação (1), resulta na seguinte expressão (Equação 5):

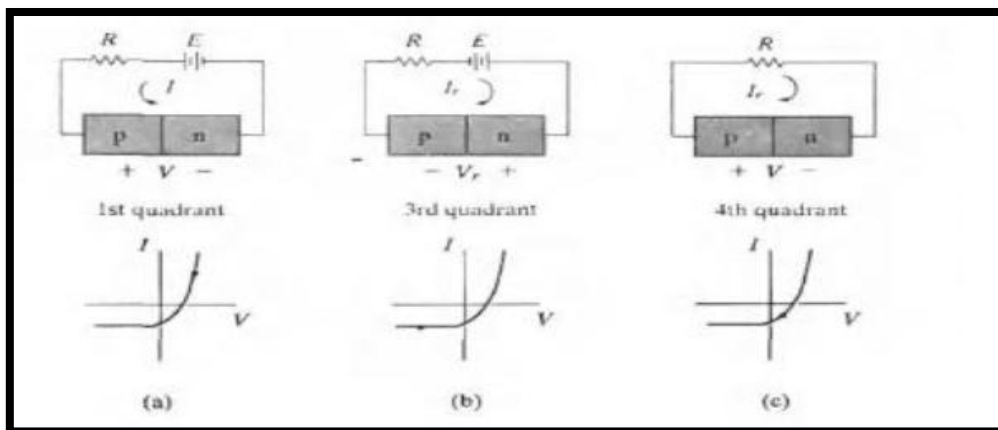
$$I = qA \left( \frac{L_p}{\tau_p} p_n + \frac{L_n}{\tau_n} n_p \right) (e^{qV/kt} - 1) - qAg_{op}(L_p + L_n + W) \quad (5)$$

Utilizando a equação (5) acima temos a curva I-V característica de uma junção p-n iluminada, a qual pode ser observada na Figura 4. É importante ressaltar que se a junção está no escuro à taxa de geração ótica é zero ( $g_{op} = 0$ ) e temos a curva de um diodo retificador (Figura 4).



**Figura 4.** Curva característica de uma junção p-n iluminada

No quarto quadrante desta curva I-V (tensão *versus* corrente) a tensão na junção é positiva e a corrente é negativa, portanto nesta região o dispositivo tem o comportamento similar de uma bateria, conforme é mostrada a Figura 5 (COSTA, 2011; FALCÃO, 2005). Desta forma a curva I-V (tensão *versus* corrente) fornece as propriedades elétricas dos dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 5.** Quadrantes da curva característica de uma junção PN

### 3.3 Células Solares Sensibilizadas por Corante

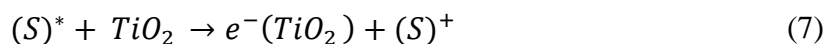
Dentre as células solares denominadas de terceira geração, temos as células solares sensibilizadas por corante ou células de Gratzel, este tipo de dispositivo difere das células solares convencionais em alguns aspectos, como exemplo, o processo de mobilidade de carga neste sistema diverge do processo convencional existentes nas células de silício. O transporte de carga é fracionado em duas partes, pois nas células solares sensibilizadas por corante a fotoexcitação inicial ocorre pelo corante absorvente (POLO, 2004; MUNIZ; 2011; NUNZI, 2002; GONG *et al.*, 2012). Como demonstra as Equações químicas de (6) a (9) e a Figura 6.

Desta forma, temos os seguintes mecanismos, o material semiconductor fotoativo funciona como um receptor dos elétrons gerados pela luz no corante excitado codificado na equação química por ( $S^*$ ):



Posterior ao processo de geração de elétrons pelo corante, estes são injetados na banda de condução do  $TiO_2$ , tendo como resultado um fluxo de corrente no filme, de

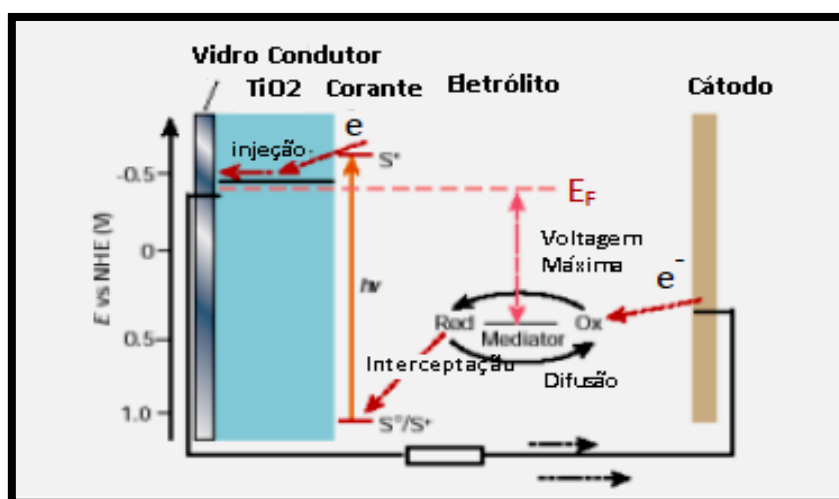
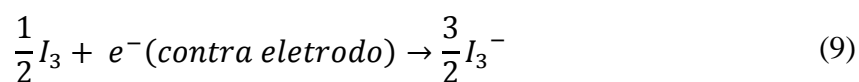
forma que o corante fica parcialmente oxidado ( $S^+$ ), ou seja, uma falta de carga momentânea, como é descrito na equação química (7):



Portanto, observa-se um processo recombinatório de elétrons da banda de valência do  $TiO_2$  para banda de condução. E por consequência, existe uma reação do par redox (eletrólito), ocupando desta forma o buraco gerado pela fotoexcitação inicial do corante. A equação química (8) exprime tal processo recombinatório.



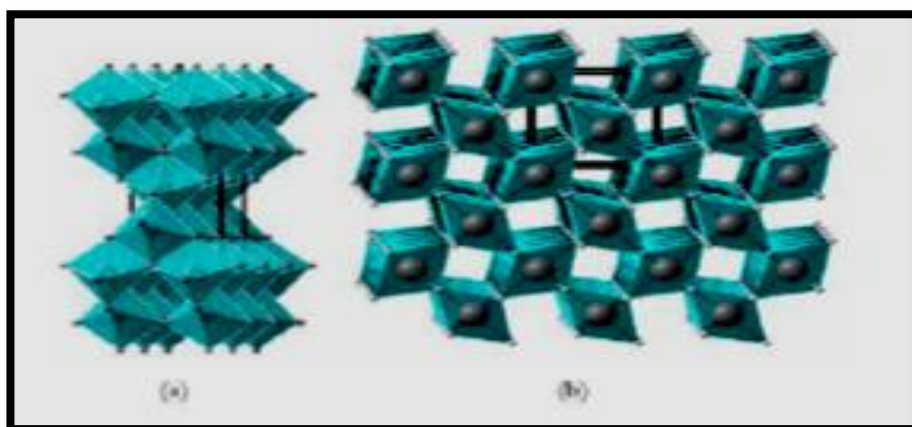
A última etapa com relação ao mecanismo de transferência de elétrons seria um processo de redução do eletrólito no contra eletrodo, conforme a equação (9).



**Figura 6.** Célula Solar Sensibilizada por Corante  
FRAGA, 2012.

### 3.4 Dióxido de Titânio

Uma classe de materiais que tem chamado à atenção da sociedade científica são os semicondutores, que por sua definição possuem uma propriedade intermediária entre materiais condutores e isolantes. Ao fato que os semicondutores possuem energias de rede diferenciadas, estes possuem vasta aplicação, podemos pontuar a aplicação em dispositivos eletrônicos, microeletrônica (NUNZI, 2002) e eletrodos fotocondutores (HAO *et al.* 2006).



**Figura 7.** Estrutura cristalina (a) Anatase e (b) Rutilo (<http://blog.photocatalysis.info/?p=124> acessado em 10.0.2016)

Abordando aspectos práticos com relação ao material cerâmico, o dióxido de titânio possui amplo *band gap*, baixo índice de toxicidade, possui vasta aplicação industrial uma vez, que é utilizado como pigmento opacificante em tintas (MAMBRINI, 2008). Com relação à morfologia, as espécies mais comuns de serem estudadas são o rutilo e anatase (figura 7), ambas possuindo estrutura tetragonal (HANZL, 2009) e (SANTOS 2011). Analisando aspectos de estrutura cristalina, na fase anatase, cada octaedro está em contato com outros vizinhos e estes estão ligados entre si pelo vértice, sendo este, obtido em temperaturas de 350 a 450 °C. Já a estrutura cristalina rutilo está

organizada espacial em um arranjo de dez átomos, podendo este ser obtido em temperaturas acima de 800 °C.

Analisando a estrutura cristalina da fase rutilo do dióxido de titânio, esta conformação apresenta uma distorção ortorrômbica maior em relação a outras fases, portanto gerando um sistema cristalino com menor simetria. Ocasionalmente ocorrem variações estruturais que propiciam distintas propriedades com diferenças nas bandas eletrônicas (HUSSIAN, 2016; MIKHAILOV, 2016; HANZL, 2009).

Levando-se em consideração a aplicabilidade em dispositivos fotovoltaicos, a fase cristalina anatase apresenta maior eficiência fotocatalítica em relação à fase rutilo (MIKHAILOV, 2016). Os métodos de preparo de nanopartículas são os mais variados, podemos pontuar que os métodos mais comuns para síntese de nanopartículas cerâmicas são: precipitação homogênea, método solvotérmico, método de microemulsão, síntese por combustão, síntese eletroquímica, método de Pechini e o método sol-gel, sendo este segundo BENEDETTI (2010) um dos mais importantes métodos de síntese de nanopartículas.

### **3.5 Síntese via Sol-Gel**

O processo de síntese via sol-gel tornou-se uma importante rota química para obtenção de materiais nanoestruturados (HANZL, 2009). O termo sol geralmente usado para definir uma dispersão de partículas coloidais, com dimensão entre 1 e 100 nm, estável em um fluido (SANTOS 2011). Outra característica importante, é que as partículas coloidais não se difundem através de membranas semipermeáveis como acontece no caso de soluções reais. O termo gel define um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre sólido e líquido. O termo

gel, aplicado a precipitados gelatinosos, forma-se quando uma substância muito pouco solúvel é rapidamente precipitada. A formação de um gel é devida a precipitação incompleta de um sol. Na formação de um gel, as partículas coloidais do sol se unem formando fibras, que se entrelaçam formando um sólido muito poroso.

Neste processo, pode ocorrer a solvatação das partículas. Porém, a maior parte do solvente pode ficar retida nas cavidades da estrutura porosa. Quando o sol é deixado em repouso ocorre a gelificação; se o gel for agitado, retorna-se o sol, esta transformação isotérmica reversível é devida à diminuição da viscosidade pela agitação da solução (HANZL, 2009; SANTOS, 2011).

As características físicas e químicas do gel dependem basicamente das condições em que ocorre a transição sol-gel (SANTOS 2011). Alterando-se determinados parâmetros tais como solvente, temperatura, pH, envelhecimento, remoção da fase líquida, compostos orgânicos utilizados durante a secagem, pode-se promover a gelatinização e projetar a estrutura morfológica do sistema. Considerando-se um mesmo composto, podem-se preparar pós-monodispersos ou constituídos por agregados relativamente densos, em meio alcalino, ou em sistemas formados por cadeias ramificadas com estrutura fractal, em meio ácido. Fibras, camadas delgadas, aerogéis com porosidade superior a 95 % ou corpos monolíticos podem ser preparados pelo controle das condições de secagem e de gelatinização. Na preparação de híbridos o processo sol-gel é o mais empregado. Portanto este método se torna controlável e prático com interesses particulares na preparação de nanopartículas (GONG *et al.*, 2012)

Este processo de síntese usualmente utiliza soluções de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. Com a reação de

policondensação, o gel é então envelhecido de modo que uma estrutura mais rígida seja desenvolvida. O gel é então seco por evaporação ou por meio de um processo de secagem supercrítica. O processo sol-gel permite preparar materiais com estruturas distintas a partir do controle cinético de transformação. Deste ponto de vista, o processo assemelha-se à transformação líquido-sólido e pode ser razoavelmente bem compreendido, através da teoria termodinâmica dos fenômenos críticos e dos modelos cinéticos de agregação. Isto permite projetar novos materiais com propriedades peculiares (SUGIMOTO *et al.*, 2002).

### **3.6. Sensibilizadores**

#### **3.6.1 Complexo Metálico**

Após quase três décadas de desenvolvimento tecnológico relacionado a células solares baseadas em corantes (DSSC), vários complexos metálicos foram sintetizados, caracterizados e aplicados como sensibilizadores. Dentre estes, o principal a ser estudado tem sido o Ru (II) polipiridil, que tem gerado dispositivos que apresentam uma elevada geração de fotocorrente (ISLAM *et al.*, 2003; NOGUEIRA, 2001). Essa elevada taxa de conversão pode ser justificada pela sua estrutura molecular, justificada por três fatores principais: o primeiro seria sua larga banda de absorção de luz, que se estende pelo espectro visível até o infravermelho próximo, com uma banda máxima em 530 nm, a segunda seria a presença dos grupos carboxílicos em sua estrutura, que propiciam uma taxa de absorção do corante elevada na superfície do semicondutor e a terceira seria a rápida taxa de transferência de elétrons excitados do sensibilizador para o semicondutor (HAGBERG, 2009).

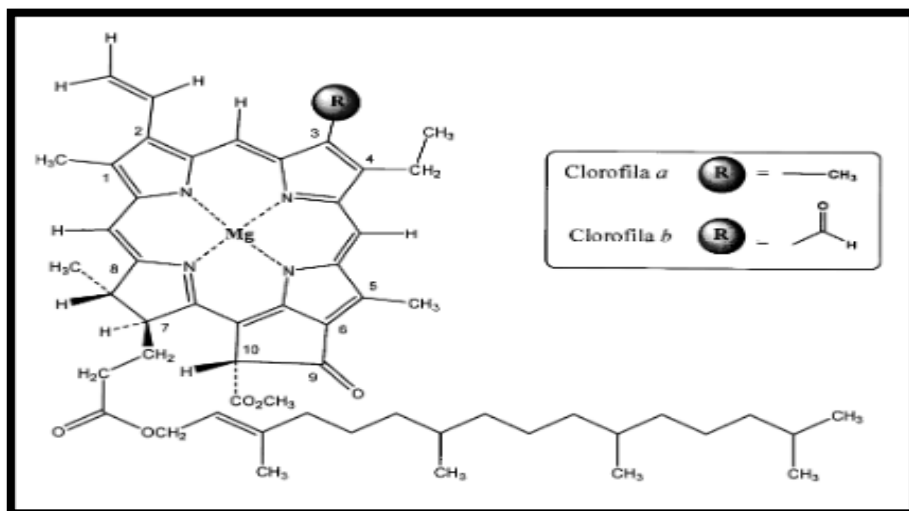


### 3.7 Pigmentos Naturais

Vários trabalhos reportam a substituição dos complexos metálicos por espécies orgânicas com alta absorção na região do visível e que são capazes de atuar como sensibilizadores eficientes, essas substâncias podem ser facilmente obtidas por processos extrativos convencionais, reduzindo o custo de produção das células solares (SIHGH *et al.*, 2012; KIM, *et al.*, 2011). Desta forma, a natureza pode oferecer um grande número de sensibilizadores como taninos, derivados da clorofila e antocianinas, que vêm sendo utilizados comumente utilizados em células solares. Os corantes utilizados nas células solares são determinantes para uma eficiência de conversão fotovoltaica, pois é a partir da excitação deste pela luz, que se dá a geração de eletricidade no foto-eletrodo.

#### 3.7.1 Clorofila

A clorofila pode facilmente ser observada no nosso dia a dia. Ela é o pigmento verde das plantas e foi descrito pela primeira vez em 1818 por Pelletier e Caventou, a quem se deve o nome de clorofila, o referido pigmento natural possui uma ampla distribuição na natureza, contendo em partes áreas, folhas e frutos. Sendo está abundância variando de acordo com a espécie. A clorofila *a* (Chl *a*) está presente em todos os organismos que realizam fotossíntese oxigênica. A clorofila *a* é o pigmento utilizado para realizar a fotoquímica, enquanto que os demais pigmentos auxiliam na absorção de luz e na transferência da energia radiante para os centros de reação, sendo assim chamados de pigmentos acessórios. (TAIZ, *et al.*, 2004).



**Figura 8.** Estrutura da clorofila (STREIT, 2005).

As clorofilas são compostos formados da porfirina, tendo como átomo central o Mg (magnésio), desta forma, podemos observar a estrutura da clorofila na Figura 8. Os solventes polares como a acetona, o metanol, o etanol, o acetato de etila, a piridina e a dimetilformamida são os mais eficazes para a extração completa das clorofilas. Os solventes apolares como o hexano e o éter de petróleo são os menos eficazes (MUSSI, 2003).

Existem dois produtos da degradação da clorofila *a*, o feoforbídeo *a* e a feotifina *a*, que podem interferir na determinação da clorofila *a* ao absorverem luz e florescerem na mesma região do espectro. Se esses pigmentos estiverem presentes na amostra, poderão ocorrer erros significativos na concentração de clorofila *a* (BARROSO, 1998; STREIT, 2005).

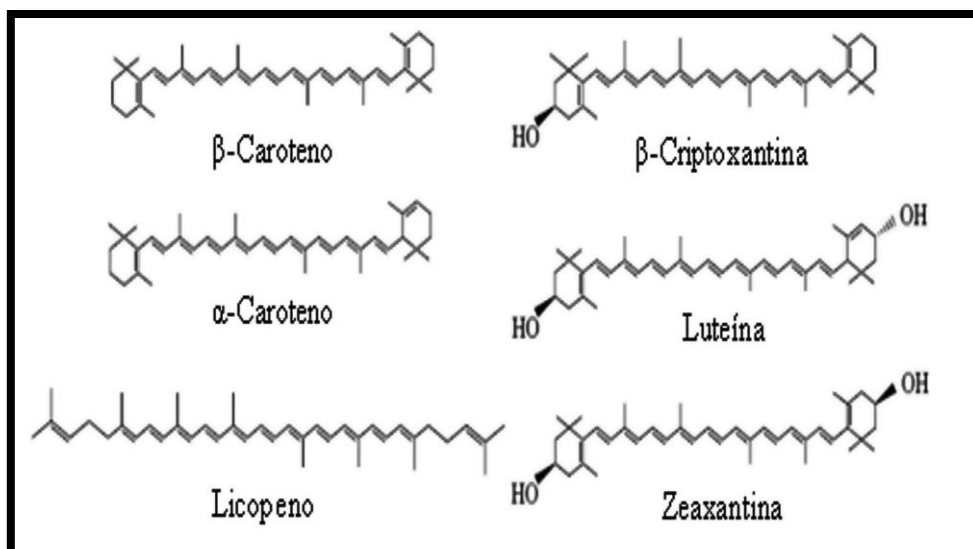
Reportando aspectos de absorção de luz, as clorofilas *a* e *b* absorvem uma faixa compreendida entre 390 e 760 nm, sendo que os mecanismos de absorção e emissão estão relacionados a processos quânticos, com relação a transições de orbitais.

As clorofilas e outros pigmentos permanecem no estado excitado por períodos de tempo muito curto (1 bilionésimo de segundo  $10^{-9}$  segundos), sendo que a energia gerada é perdida por calor ou por fluorescência segundo ROMANO (2001).

De acordo com HENDRY (1993) as clorofilas tendem a ser degradadas (foto-oxidadas) de algumas formas: irradiação, aquecimento ou presença de oxigênio. Um fato que podemos destacar é a decomposição das clorofilas afetada pelo pH. O pH básico (9,0) torna a clorofila mais estável ao calor, quando comparada a pH ácido (3,0).

### **3.7.2 Carotenóide**

O termo “carotenóide” refere-se a uma classe de pigmentos, sintetizados em plantas, algas e bactérias fotossintetizadas, mas não em animais. São responsáveis pelas cores amarelo, alaranjado e vermelho nas plantas, podem ser encontradas cerca de 600 carotenóides na natureza, destes,  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -criptoxantina, luteína, zeaxantina e licopeno são responsáveis por aproximadamente 90 % das concentrações plasmáticas dos carotenóides. (KHACHIK *et al*, 1997). Os carotenóides apresentam uma estrutura de cadeia longa com duplas ligações entre os carbonos e simetria bilateral. Os compostos são formados pela modificação da estrutura elementar, especialmente com a formação de anéis nas extremidades e pela adição de átomos de oxigênio, que fornece as características de cor e capacidade antioxidante. Portanto podemos analisar as estruturas dos carotenoides (Figura 9).



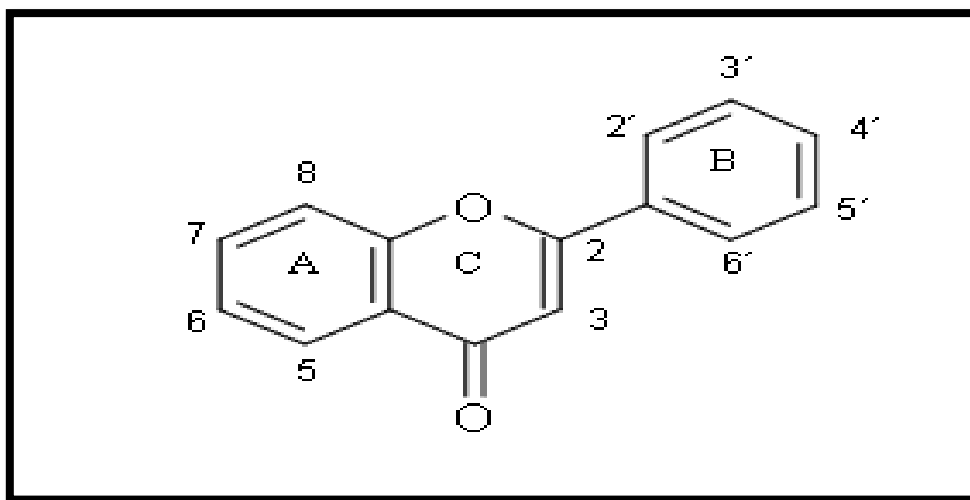
**Figura 9.** Exemplos de estruturas de carotenóides (SEMBA, 2003).

Os carotenóides são distribuídos em duas classes: os carotenos, altamente apolares, formados apenas por carbono e hidrogênio, como o  $\beta$ -caroteno e o licopeno, e as xantofilas, carotenóides polares como a luteína e zexantina, que apresentam, além de carbono e hidrogênio, oxigênio em sua estrutura.

Segundo SEMBA (2003) as longas cadeias de ligações simples e duplas alternadas, comuns a todos os carotenóides, conferem a esse tipo de estrutura a capacidade de filtrar a luz visível. Os carotenóides cristalizam-se nas formas mais variadas, e sua cor varia desde laranja avermelhado até violeta e quase preto. Um exemplo desta classe é o urucum (*Bixa Orellana*), que no qual, é um dos corantes naturais mais utilizados no mundo, e o Brasil um dos maiores produtores e exportadores das suas sementes. Os carotenóides devem ser extraídos, o mais rapidamente possível das plantas, para minimizar a degradação oxidativa e enzimática, solventes polares possuem bom porcentagens de rendimento extrativo.

### 3.7.3 Antocianinas

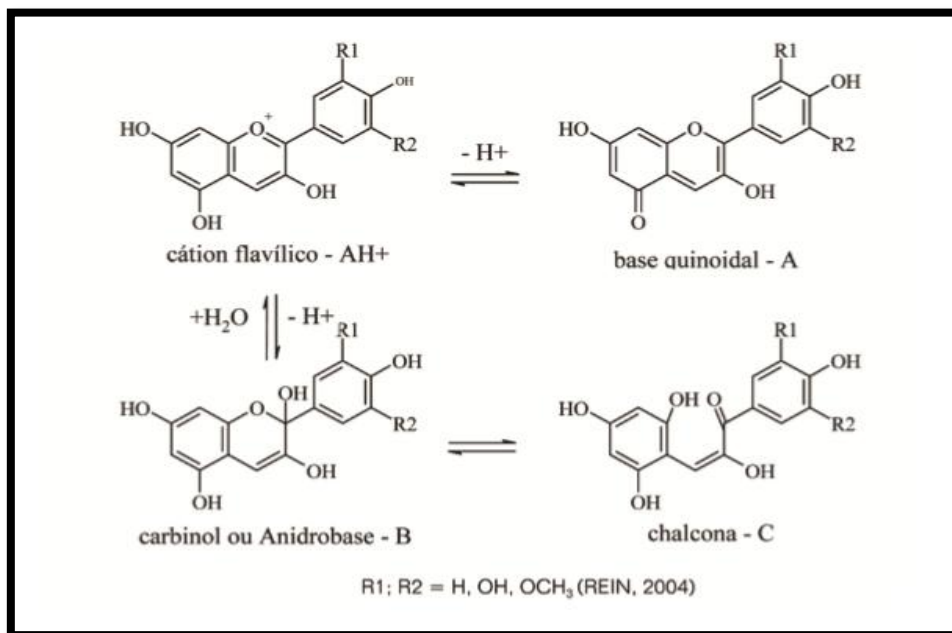
As antocianinas são moléculas pertencentes a uma subclasse dos flavonóides. Elas são responsáveis pelas cores vermelhas, roxas e azuis de muitas frutas, flores e folhas. Do ponto de vista estrutural consiste de um esqueleto de difenil propano ( $C_6C_3C_6$ ) com dois anéis benzênicos (A e B) ligados a um anel pirano (C). A Figura 10 ilustra uma estrutura fundamental dos flavonóides (BARCZAK, 2005).



**Figura 10.** Estrutura fundamental do flavonóides (BARCZAK,2005).

Estes compostos absorvem em torno de 500 nm tornando os pigmentos vermelhos. As antocianinas são conhecidas por apresentarem uma grande variedade de cores na escala de pH de 1 a 14, no entanto, são mais estáveis em meio ácido que em soluções alcalinas. A natureza iônica das antocianinas favorece a mudança na estrutura da molécula de acordo com o pH, resultando em cores diferentes. Em soluções aquosas ácidas, as antocianinas existem como quatro espécies em equilíbrio: a base quinoidal A, o cátion flavílico  $AH^+$ , a carbinol ou pseudobase B e a chalcona C. Num meio bastante ácido ( $pH < 2$ ) o cátion flavílico vermelho é a única espécie predominante em equilíbrio. O aumento do pH resulta numa diminuição da intensidade da cor e da

concentração de cátion flavílico, devido à hidratação pelo ataque nucleofílico da água (BARCZAK, 2005; SCHIOZER,2007). A figura 11 demonstra tal mecanismo.



**Figura 11.** As quatro formas em equilíbrio de uma antocianina em meio aquoso  
**SCHIOZER, 2007.**

A presença de luz exerce efeito duplo sob as antocianinas: favorece sua rota de biossíntese, mas acelera seu processo de degradação. Alguns exemplos com relação ao processo de degradação podem ser pontuados, segundo ZHANG e colaboradores (2002) os pigmentos antociânicos obtidos da *Alcalipha hispida* perdem 50 % da cor original após 2.800 horas no escuro e após 721 horas sob exposição à luz.

De acordo com ABE (2007); CASTAÑEDA e colaboradores (2009); ALBARICI e colaboradores (2006); BAILONI e colaboradores (1998) e ZHANG e colaboradores (2002). A solubilidade de compostos fenólicos pode está associada a alguns fatores, como: o grau de polimerização dos compostos fenólicos presentes, pela

interação desses compostos com outros componentes do alimento e pela formação de complexos insolúveis.

Por isso não existe um procedimento padrão para a extração de todos os compostos fenólicos ou uma classe específica de substâncias fenólicas, em materiais vegetais. Diferentes solventes e combinações entre eles, com o metanol, etanol, acetona, água e acetato de etila, são frequentemente utilizados para extração de compostos fenólicos.

Um das subclasses de metabólitos secundários que são frutos da unidade fundamental flavonídica, são os taninos, do ponto de vista químico, são compostos fenólicos de grande interesse econômico, apresentam solubilidade em água e massa molecular entre 500 e 3000 Dalton, possuindo a habilidade de formar complexos insolúveis em água proteínas, gelatinas e alcalóides.

Os taninos são classificados em dois grupos: hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis consistem de ésteres de ácidos gálicos e ácidos elágicos glicosilados, formados a partir do chiquimato, onde os grupos hidroxila do açúcar são esterificados com os ácidos fenólicos. Os taninos condensados são polímeros de flavan-3-ol ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol.

As proantocianidinas, assim denominadas provavelmente pelo fato de apresentarem pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas, como cianidina e delphinidina, apresentam uma rica diversidade estrutural, resultante de padrões de substituições entre unidades flavânicas, diversidade de posições entre suas ligações e a estereoquímica de seus compostos, ZHANG e colaboradores (2002); SANKAT e colaboradores (2000).

### 3.7.4 *Myrcia Sylvatica*

Também conhecida com cumatê-folha-miúda, murtinha e pedra-ume-caá. Está espécie pertencente à família Myrtaceae, é constituída por 140 gêneros e cerca de 3.000 espécies. O gênero *Myrcia* é um dos maiores da família com ampla distribuição pelo Brasil. À espécie *Myrcia Sylvatica* é um arbusto, que pode varia sua altura de 2 a 4 metros. Possuindo seus ramos cilíndricos, lenhosos, castanhos, ou mais jovens pubescentes.

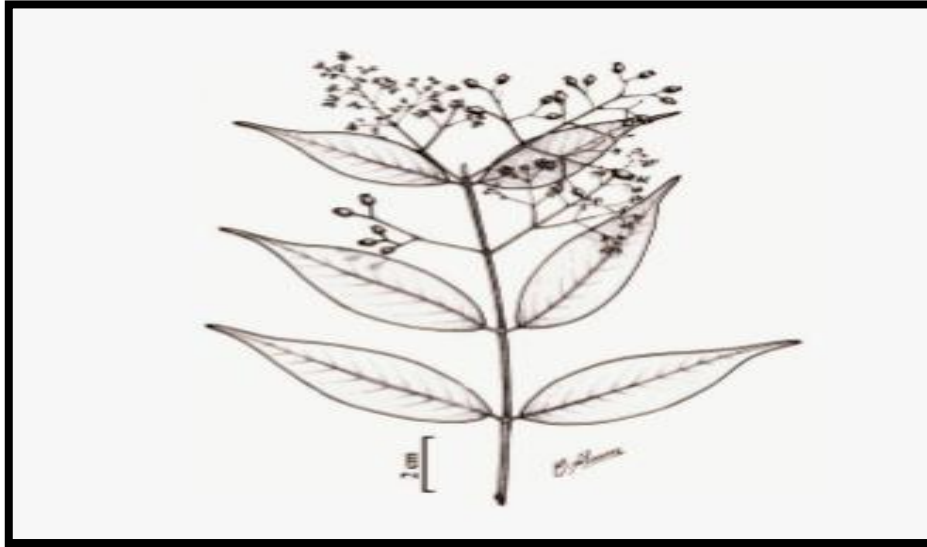
Segundo HOLST e colaboradores (2003), esta é uma das espécies de Myrtaceae mais difundida e comumente coletada no continente americano, geralmente associada a solos pobres em nutrientes e solos arenosos, bem com ampla distribuição na América do Sul, (Bolívia, Colômbia, Guiana Francesa, Guiana, Panamá, Peru, Suriname e Venezuela).

De acordo com SOBRAL e colaboradores (2004) a *Myrcia Sylvatica* pode ser localizada nos domínios fitogeográficos da Amazônia, Caatinga e Cerrado, portanto sendo amplamente distribuídas nas regiões Norte (Acre, Amapá, Amazonas, Pará e Roraima), Nordeste (Alagoas, Bahia, Ceará, Paraíba e Pernambuco) e Centro-Oeste (Mato Grosso). Com relação a sua floração e frutificação: floresce nos meses de junho a dezembro, os frutos tendem a amadurecer de outubro a fevereiro. Segundo PIZO e colaboradores (2002) existe um grande número de espécies desse gênero, porém poucos estudos estão relacionados a essa família e pouquíssimos abordam a temática botânica.

Segundo CALAO (2014) as características físico-químicas com relação ao gênero *Myrcia* são pouco evidenciadas na literatura. DILMA (2012), ZOGHBI (2003) e PADOVAN (2013) reportaram em seus estudos que existem uma alta concentração de terpenos em óleos essenciais de diversas mirtáceas e CALAO (2014) identificou por



cromatografia gasosa componentes voláteis presentes em folhas e flores. A Figura 12 exemplifica o aspecto foliar da *Myrceae Sylvatica*.

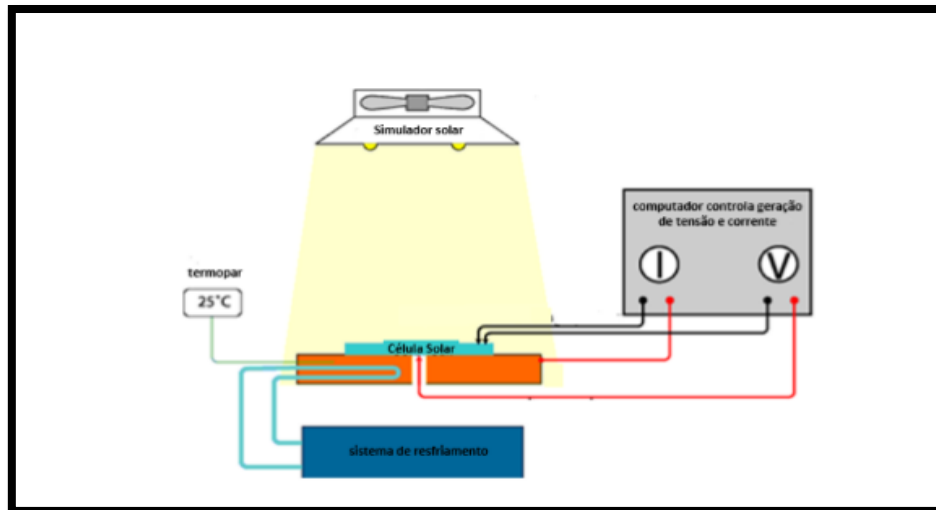


**Figura 12.** Aspecto Foliar *Myrceae Sylvatica*  
**SILVA, 2015.**

### 3.8 Simulador Solar

Uma vez que os dispositivos fotovoltaicos partem do princípio de absorção de energia luminosa e convertendo em energia elétrica, uma ferramenta operacional se torna vital para validação destas condições, esta ferramenta é denominada de simulador solar que possui a função de simular a luz do sol em condições reais e controladas que compõe o sistema de medição para célula solar.

De acordo com EBERHARDT (2007) o sistema de medição para caracterização de células solares pode ser composto por: subsistema de iluminação, conhecido por simulador solar; subsistema de iluminação e plataforma termostaticada e subsistema de caracterização (Figura 13).

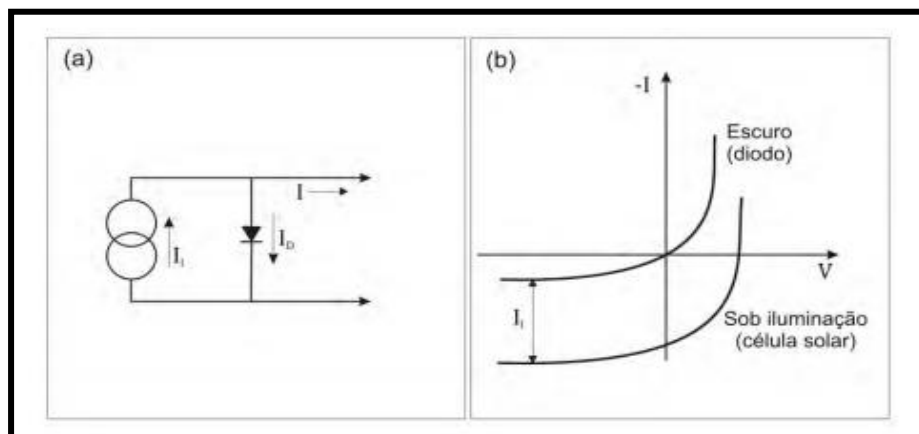


**Figura 13.** Sistema de caracterização de células solares  
PINTO, 2016.

### 3.9 Parâmetros Elétricos

Uma célula solar quando exposta ao sol, gera os chamados pares elétrons-buracos (MORALES, 2011). Portanto gerando um fluxo de elétrons disponíveis para percorrer o circuito externo. Desta forma a caracterização de uma célula solar é necessária mediante a determinação da curva da corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada.

A característica da curva I-V de uma célula pode ser obtida por meio de um circuito equivalente do dispositivo (Equação 15). A geração da corrente ( $I_1$ ) pela luz é representada por um gerador de corrente em paralelo com o diodo, o qual representa a junção p-n (MORALES, 2011). A Figura 14 demonstra um circuito equivalente característicos de uma célula solar.



**Figura 14.** Circuito equivalente (a) e característica da curva I-V (b) de uma célula solar comparada com um diodo (MORAES, 2011).

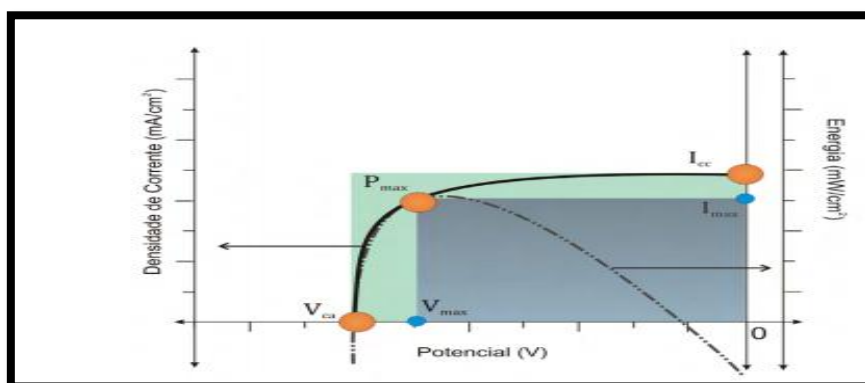
Levando em conta, parâmetros analíticos, a produção de corrente ( $I$ ) é igual à diferença entre a corrente gerada pela luz ( $I_L$ ) e a corrente do diodo ( $I_d$ ), ou seja, desta forma, temos:

$$I = I_L - I_0(e^{qV/KT} - 1) \quad (15)$$

Incrementos matemáticos levam à formação da curva  $I$  versus  $V$ , obtida pela equação de Shockley:

$$I = I_0(e^{qV/K_B T} - 1) \quad (16)$$

Portanto, verifica-se que quando um diodo está conduzindo corrente na polarização direta, o comportamento entre a tensão ( $V$ ) e corrente ( $I$ ) é não linear.



**Figura 15.** Parâmetros da curva corrente versus tensão (FRAGA, 2012)

Obtendo informações referentes ao comportamento elétrico, os dispositivos elétricos podem ser medidos analisando os seguintes aspectos: corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), resistência em série ( $R_s$ ), resistência em paralelo ( $R_p$ ), resistência de carga ( $R_c$ ), eficiência de conversão ( $\eta$ ) e fator de forma (FF) (NARAYAN, 2012).

De acordo com MORALES (2011) a corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ) é definida como a corrente da célula quando nenhum potencial é aplicado, ou seja,  $V=0$ .

Usualmente a corrente de curto circuito é representada na forma de densidade de corrente, que representa a área exposta do eletrodo à luz. Segundo NARAYAN (2012) essa densidade de corrente fornece uma medida relativa de eficiência na coleta de cargas fotogeradas pela célula fotoeletroquímica. Outro parâmetro que dita à característica elétrica das células solares, é o potencial de circuito aberto ou tensão de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), que representa o potencial da célula quando a corrente é zero, sendo obtida pela diferença de energia entre o nível de Fermi do semicondutor e o potencial do eletrólito. A equação 17 demonstra características cinéticas que estão relacionados ao potencial de circuito aberto

$$V_{ca} = \frac{KT}{q} \ln \frac{I_L}{n_s K_{et} [A]} \quad (17)$$

onde  $I_L$  e o  $n_s$  são, respectivamente, o fluxo de elétrons e número de elétrons no semicondutor,  $[A]$  representada a concentração de receptores de elétrons e o  $K_{et}$  é a velocidade de recombinação entre os dois (semicondutor e eletrólito), ou seja, na interface.

O potencial de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) exhibe uma dependência logarítmica com a razão do número de elétrons injetados no semicondutor pelo número de elétrons que se

recombinam com as espécies oxidadas na superfície ou em solução eletrolítica (NARAYAN, 2012; KIM, 2013). Isso porque ele aumenta logaritmicamente com a intensidade da luz, uma vez que o  $I_L$  é linearmente proporcional ao fluxo de fótons absorvidos. Outro ponto é que o  $V_{ca}$  do sistema aumenta (logaritmicamente) com a diminuição do  $I_o$ . Quimicamente, tal forma é razoável, pois o  $I_o$  representa a tendência do sistema retornar ao equilíbrio no processo de transferência de carga. Por outro lado, o valor mais baixo de  $I_o$  implica menor velocidade para que o equilíbrio na interface seja alcançado. Por essa, razão é possível obter um alto valor de fotovoltagem para um pequeno valor de  $I_o$ . A Equação 17 também demonstra que um entendimento mecanicista de  $I_o$  é crucial para controlar o  $V_{ca}$ . Somente por meio das mudanças em  $I_o$  pode-se sistematicamente, controlar quimicamente o  $V_{ca}$  em diferentes tipos de junções semicondutor-líquido (NARAYAN, 2012; KIM, 2013, ZHOU, 2011).

Medidas de  $V_{ca}$  também são úteis para estudar o desempenho de novos corantes, características de novos óxidos semicondutores e propriedades do eletrólito. As curvas de corrente-potencial ( $I \times V$ ) fornecem uma estimativa de como a célula solar pode se comportar sob a ação de várias demandas de corrente.

Um dos métodos para a obtenção destas medidas fundamenta-se na utilização de uma resistência variável colocada em série com o circuito. Para construir a curva (corrente – potencial)  $I$  versus  $V$ , a célula solar é iluminada e a corrente e o potencial é medidos enquanto a resistência é variada na condição de curto circuito ( $R = 0$ ) até a condição de circuito aberto ( $R \rightarrow \infty$ ), no qual não existe fluxo de elétrons (ZHOU, 2011).

O máximo de energia produzido pela célula é determinado pelo produto máximo entre a fotocorrente e o potencial, obtido por meio de uma curva denominada corrente

em função do potencial (I-V). Outras duas informações úteis para comprovar o desempenho do dispositivo são o fator de preenchimento ( $ff$ ) e a eficiência de conversão de energia ( $n$ ).

$$ff = \frac{I_{cc}V_{oc}}{P_{MÁX}} \quad (18)$$

Assim, quanto maior o  $ff$  maior será a possibilidade de a célula apresentar uma boa eficiência. Portanto a eficiência ( $n$ ) exprime a qualidade da célula solar, é uma relação entre o potencial máximo ( $P_{\max} = I_{\max} \cdot V_{\max}$ ) da célula solar e a energia da radiação incidente.

$$n = \frac{I_{\max}V_{\max}}{I_{inc}} \times 100 \quad (19)$$

Portanto, a potência máxima é tomada como sendo uma quantidade positiva, ainda que o sinal para a fotovoltagem e para a fotocorrente seja dados sem nenhuma convenção (TSUNG *et al.*, 2011). Porém cabe ressaltar, que alguns parâmetros devem ser controlados para a validação dos dados, como a iluminação incidente  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , possuindo um espectro padrão de AM 1,5 a uma temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, o desempenho da célula solar é investigado através da eficiência de conversão de fótons em corrente elétrica, obtida através da curva IPCE, definida pela Equação 20.

$$IPEC = \frac{\text{elétrons coletados}}{\text{fótons incidentes}} = \frac{\text{fotocorrente} \cdot 1/e}{\text{Irradiância}(W) / \text{energia do fóton}(\frac{hc}{\lambda})} \quad (20)$$

Na equação 20,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga elementar e  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente. As constantes  $c$ ,  $h$  e  $e$  podem ser combinadas em um único termo de conversão de energia.

## 4. METODOLOGIA

A metodologia seguida no presente trabalho está relacionada com o desenvolvimento de células solares do tipo Grätzel modificadas. Estas células são formadas basicamente por dois eletrodos com configuração tipo sanduíche em um sistema aberto.

Nessa metodologia o fotoeletrodo consistiu de um substrato de vidro recoberto de uma camada condutora transparente ITO (óxido de índio dopado com estanho, 90 % de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 10 % de  $\text{SnO}_2$ ) sobre o qual foi depositado um filme de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado, pelo método de doctor bland , em seguida ocorre o processo de sensibilização, através da difusão do pigmento fotosensibilizador sobre a camada nanoestruturada.

O contra eletrodo foi formado empregando uma placa de vidro recoberto com ITO sobre a qual foi depositada uma fina camada de grafite. Uma solução eletrolítica não aquosa baseada no par redox a base de iodo ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) é colocada entre o fotoeletrodo e o contra eletrodo para assegurar uma mobilidade satisfatória de cargas no dispositivo. E por fim, foi estudada a modificação do eletrólito líquido, por um eletrólito sólido polimérico. Desta forma, seguimos descrevemos os procedimentos experimentais.

### 4.1 Limpeza das placas de ITO

As placas de ITO foram obtidas comercialmente da empresa Lumtec, com resistividade  $15 \Omega$ , sendo cortadas em retângulo com dimensões de  $1 \text{ cm}^2$  e  $0.5 \text{ cm}^2$ , logo em seguida, foram submetidas a processo de higienização (NARAYAN, 2012).

Primeiramente, os substratos foram esfregados com lenços de papel e éter de petróleo, para remover materiais gordurosos da superfície. Em seguida foram colocados num béquer com solução 9:1 de água milli-q e detergente industrial. A solução foi

aquecida até fervura, permanecendo neste estado por aproximadamente 10 minutos em seguida os substratos foram transferidos para outro béquer com água milli-q e novamente foram aquecidos até a fervura, em um processo de lavagem que se repetiu algumas vezes até a eliminação de todo o detergente. Na última lavagem os substratos foram levados a ultrassom por 10 minutos. Terminada esta etapa, o próximo passo foi à transferência das placas de ITO para um Béquer com acetona P.A, posteriormente as placas foram transferidas para um banho ultrassônico por 15 minutos, e por fim, as placas de ITO, foram transferidas para uma solução de álcool isopropílico seguido de um banho ultrassônico por 15 minutos. Assim os substratos permaneceram fechados neste álcool até o momento de serem utilizados.

#### **4.2 Obtenção dos Extratos**

Foi realizada a prospecção e a seleção de espécies de plantas com potencial de gerar uma fotossensibilização eficiente sobre a camada semicondutora. Posteriormente, as espécies selecionadas passaram por processo de extração utilizando como solvente apropriado para cada característica molecular dos extratos (KIM *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2013).

Levando em consideração o processo de prospecção, o projeto em questão focou estudar a potencialidade do extrato de *Myrcia Syvativa*, e para fins comparativos utilizaram-se alguns frutos de açaí (*Euterpe oleracea*), sementes de urucum (*Bixa orellana*) e folhas de crajiru (*Arrabidaea chica*), obtendo-se os extratos. As metodologias empregadas foram descritas abaixo.



#### **4.2.1 Myrcia Syvatica**

A coleta do material ocorreu no município de Borba-AM, nas adjacências do aeroporto local. O procedimento de coleta ocorreu com fricções no tronco da árvore, obtendo um material que foi imerso em solventes apropriados. Como estávamos seguindo um procedimento cultural, onde a população nativa extrai de forma natural com água, utilizamos o mesmo procedimento. Para uma análise da solubilidade frente a outros solventes foram utilizados etanol, metanol e éter de petróleo como agente extrativo. Após a extração *in loco* o material foi levado para o Laboratório de Eletroquímica e Energia para efetuar análises físico-químicas, ópticas e estruturais.

#### **4.2.2 Açaí (Euterpe oleracea)**

A coleta do material ocorreu no município de Manaus, na feira municipal do bairro Zumbi dos Palmares I. As amostras do fruto *in natura* foram levadas ao Laboratório de Energia e Eletroquímica (LEE) – UFAM. Certa massa do fruto foi imersa em solução etanoica por cerca de 72 h, seguiu-se o processo extrativo, e posteriormente filtrando para obter o produto de interesse.

#### **4.2.3 Urucum (Bixa orellana)**

Foram comercialmente adquiridos 100 g de corante de urucum alimentício da marca X. Em seguida uma amostra representativa contendo 200 mg de urucum foram colocada imersa em etanol por 72 h, posteriormente a mistura foi filtrada e por fim obtendo o extrato diluído de urucum.

#### **4.2.4 Crajiru (Arrabidaea chica)**

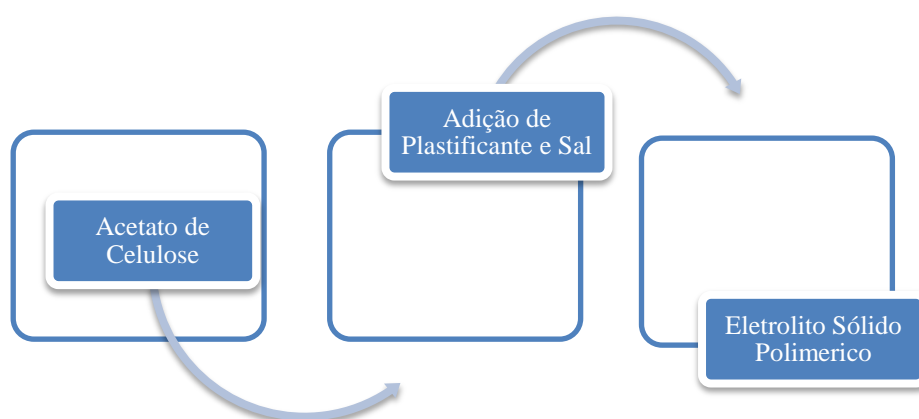
A coleta do material ocorreu no bairro Coroadó, situado no município de Manaus-AM. Após a coleta o material foi previamente seco em uma estufa a 60 °C

graus por 48 h. Posteriormente, uma quantidade de amostra de folhas de cajuru foi submetida ao processo de extração por maceração, usando etanol como solvente, a mistura foi filtrada obtendo o extrato.

#### 4.3 Síntese do Eletrólito Líquido

O eletrólito líquido foi preparado a partir de um par redox  $I^-/I_3^-$  a base de iodeto de potássio e iodo dissolvido em proporção de 9:1 de acetonitrila e 3-metil-2-oxazolidinona (LEITE, 2012).

#### 4.4 Eletrólito Polimérico



**Figura 16.** Esquema básico da síntese do eletrólito polimérico

O processo de síntese do eletrólito polimérico consistiu na preparação de 13 % de acetato de celulose, 2 mL de ácido acético como agente solubilizante e glicerol (agente plastificante) a 25 %, 50 % e 70 % respectivamente. As proporções de sal foram de 100 mg, 200 mg e 400 mg, respectivamente. Para fins comparativos, foram adicionados cerca de 10  $\mu L$  de eletrólito líquido na emulsão formada, sendo estas

amostras codificadas de A1.1 até A9. 1. A figura 16 demonstra o fluxograma do sobre a síntese do eletrólito polimérico.

#### **4.5 Síntese do TiO<sub>2</sub>**

Conforme cálculo estequiométrico prévio foram medidas massas de isopropóxido de titânio IV (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>), água deionizada e ácido nítrico P.A, respectivamente.

Em um béquer foi adicionada água, em seguida colocou-se o ácido nítrico e posteriormente, o isopropóxido de titânio, deixando o sistema por 6 h sob agitação magnética leve e sem aquecimento devido ao caráter exotérmico da reação (FREITAS, 2014).

Em seguida, o sol-gel foi levado à mufla a 350 °C por 45 min para sinterização do TiO<sub>2</sub>, por fim, obtendo um pó branco SUGIMOTO e colaboradores (2002); FREITAS (2014).

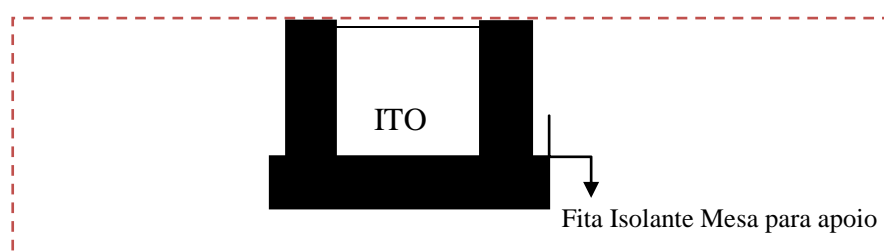
#### **4.6 Síntese dos Nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

Os nanotubos foram produzidos pelo processo de anodização do titânio. O sistema de anodização consistiu basicamente em uma cuba eletrolítica, com dois eletrodos, onde o eletrodo de platina foi o cátodo e o eletrodo de titânio o ânodo. Estes eletrodos foram imersos em uma solução de fluoreto de amônia (NH<sub>4</sub>F) a 0,5 % m|m em etileno glicol com a H<sub>2</sub>O a 2 % da massa de etileno glicol submetidos a uma tensão de 25 V por 6 h.

Por fim, a amostra foi submetida a um tratamento térmico à 400 °C por 1 h permitindo a formação de estruturas cristalinas do tipo Anatase.

#### 4.7 Preparo da pasta de TiO<sub>2</sub>

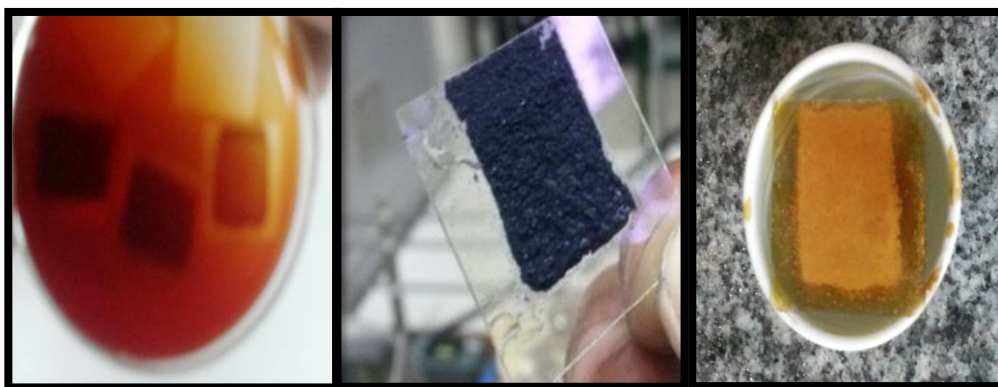
A metodologia empregada para o preparo da pasta de TiO<sub>2</sub>, é o método de doctor blade, que consistiu na adição de 0,5 g de dióxido de titânio em uma solução de 6:4 de água e triton-X como agente surfactante, segundo posteriormente depositada na superfície (SUGIMOTO, *et al.* 2002; FREITAS, 2014). A figura 17 ilustra o mecanismo de deposição via doctor blade.



**Figura 17.** Ilustração do método de deposição de TiO<sub>2</sub> em ITO

#### 4.8 Sensibilização

Posterior à formação da fina camada de dióxido de titânio sobre o ITO, foi iniciado o processo de difusão dos extratos sobre esta composição ITO|TiO<sub>2</sub> (eletrodo fotoativo), esse processo consistiu basicamente na imersão dos eletrodos em extratos explanados na seção 4.2 por cerca de 24 h, para fins de uma sensibilização efetiva, a figura 18 explana sobre o processo de sensibilização (ZHOU *et al.*, 2011).



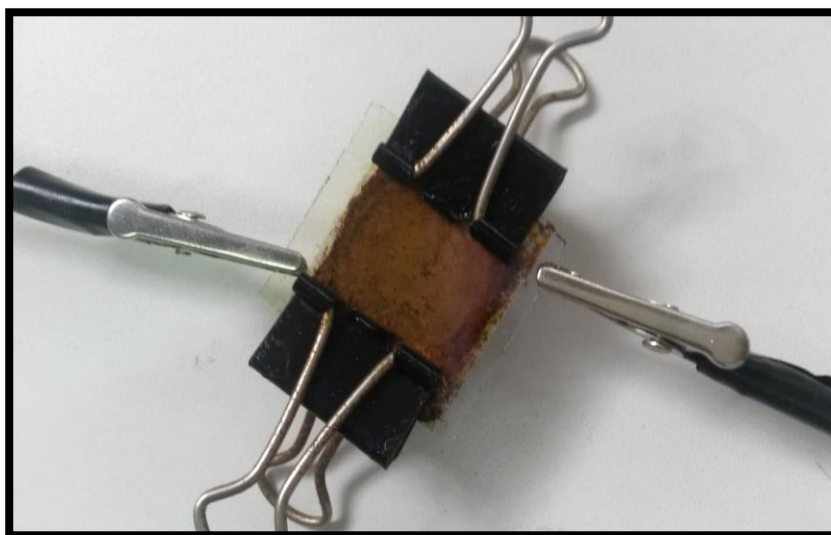
**Figura 18.** Placas de ITO|TiO<sub>2</sub> fotosensibilizadas por extratos vegetais

#### 4.9 Contra Eletrodo

O contra eletrodo foi obtido através da aplicação de uma camada de grafite sobre o filme de ITO para melhorar a condutividade elétrica nesta interfase (ZHOU, 2011).

#### 4.10 Montagem do Dispositivo

Em seguida, realizou-se a montagem da célula solar experimental que consistiu basicamente, em unir os dois eletrodos formados pelo sistema fotoeletrodo vidro|ITO|TiO<sub>2</sub>|extrato e pelo contra eletrodo grafite|ITO|vidro. Posteriormente, foi aplicado o eletrólito não aquoso formado pelo par redox  $I^-/I_3^-$  até total difusão no espaço existente entre a junção dos eletrodos (fotoeletrodo e contra eletrodo). No decorrer do projeto, foi utilizado o eletrólito polimérico depositado pelo método do gotejamento acima da camada fotoativa (fotoeletrodo). Na Figura 19 mostra o esquema geral da montagem final da célula fotovoltaica (NARAYAN, 2012).



**Figura 19.** Célula Solar Sensibilizada por Extrato Natural

#### **4.11 Caracterização Espectroscópica UV-Vis**

Os espectros de UV-Vis foram obtidos num espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo 220, acoplado ao computador para gravação dos espectros. A faixa espectral examinada de 200 a 380 nm, para o ultravioleta, e de 380 a 800 nm, para a região do visível. Os espectros foram analisados a 25 C.

#### **4.12 Caracterização Espectroscópica IV**

A faixa de espectro analisada foi de  $350\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ , o objetivo da respectiva análise é a identificação de grupos funcionais dos extratos FB01, FB02 e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Os espectros foram analisados, num aparelho Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200.

#### **4.13 Microscopia**

##### **4.13.1 Microscopia Ótica**

Visando determinar a espessura da camada de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) depositada sobre ITO, foi efetuado um estudo utilizando um microscópio metalográfico da marca Olympus BX51M, com sistema de reflexão e uma resolução de até 100 vezes.

##### **4.13.2 Microscopia Eletrônica de Varredura**

O estudo morfológico foi investigado em amostras utilizando um microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM, JEOL, JSM-6330F), com canhão de emissão de campo, cuja resolução é de 1,5 nm a 25 kV e está instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME| LNLS)

#### **4.14 Difração de raios X**

A determinação do tamanho das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas, fase cristalina e tamanho de cristalito foi realizada mediante o emprego da técnica de difração de raios X, nas instalações do Instituto Federal do Amazonas (IFAM) e no Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

#### **4.15 Análise Térmica**

As curvas de TGA|DTA dinâmicas dos extratos FB01 e FB02 foram obtidas em um analisador térmico SHIMADZU, modelo TA-60 WS, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de 25 a 800 °C, em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL|min<sup>-1</sup>. Foram empregadas aproximadamente 10 mg das amostras.

#### **4.16 Medidas Eletroquímicas**

##### **4.16. 1 Voltametria Cíclica**

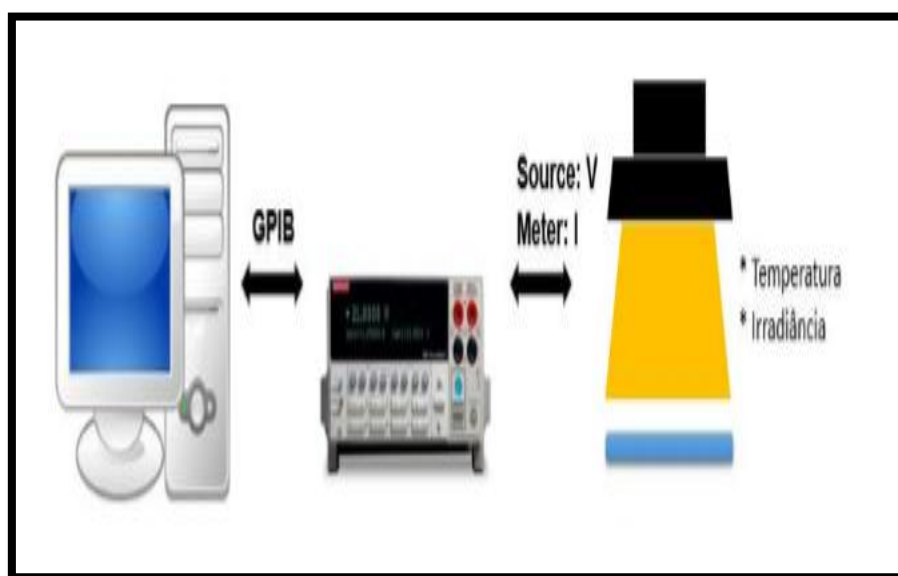
As medidas de voltametria cíclica foram adquiridas através de um potenciostato/galvanostato PGSTAT-30AUTOLAB. Utilizou-se o procedimento padrão para medidas eletroquímicas, onde consistiu basicamente por três eletrodos, sendo um auxiliar (platina), de referência Ag/AgCl a 0,01 mol.L<sup>-1</sup> e um eletrodo de trabalho, que para este trabalho foi definido como o fotoanodo. Utilizou-se dois tipos de eletrólitos, o primeiro é um par redox a base de sal de iodo e o segundo foi uma solução a base de sal de ferrocianeto. As medidas de voltametria cíclica são utilizadas no intuito de entender os processos de transferência de elétrons entres as camadas no fotoanodo, observando picos de oxidação e redução. Desta forma, utilizou-se para voltametria cíclica (CV), faixa de potencial de -1.0 a 1,5 volts.

#### 4.16.2 Impedância Eletroquímica

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato PGTAT-30 AUTOLAB com módulo de analisador de resposta de frequência. As medidas foram realizadas com bias de potencial entre 0 e 0,2 V, sob e sem iluminação. Os espectros foram registrados com 40 pontos, na faixa de frequência de 1 MHz e 10 mHz, usando amplitude de 20 mV do sinal da AC (MENEZES, 2011).

#### 4.17 Caracterização Elétrica

Foi elaborado um sistema de caracterização elétrica, que consistiu dos seguintes componentes, sistema de iluminação (lâmpada halogêneo 50 W), unidade de medição (SMU- KEITHLEY 2400) associada a um ambiente Labview para visualização e interpretação dos parâmetros elétricos das células solares (Figura 20).



**Figura 20.** Sistema de caracterização elétrica

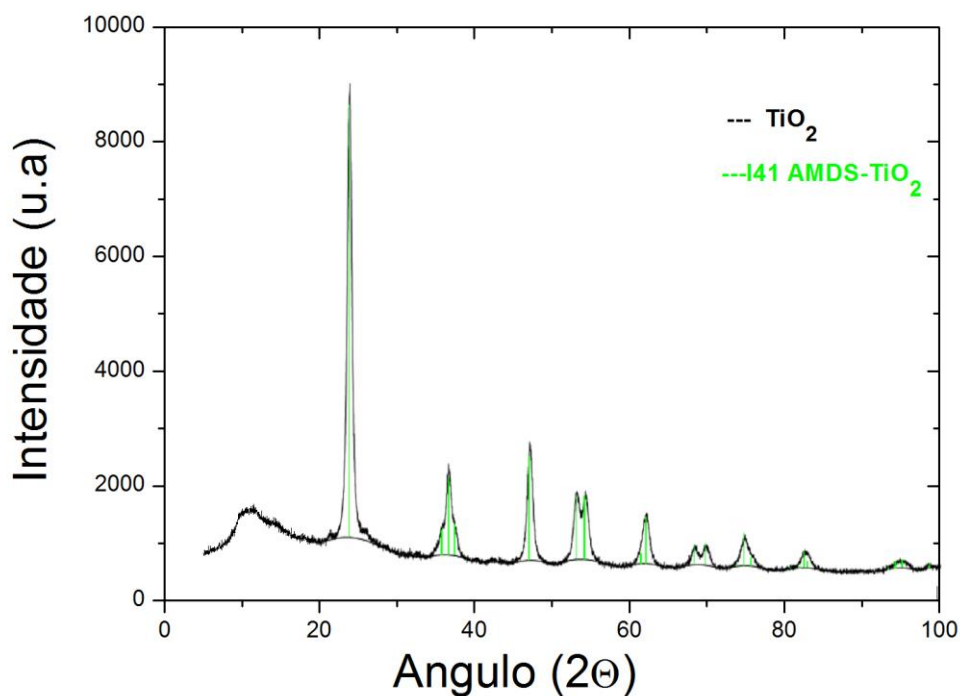
**Fonte:** PINHO, 2016



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Difração de Raios X – TiO<sub>2</sub>

A formação de ondas construtivas pelo fenômeno de raios-X fornece informações fundamentais com relação a estruturas cristalinas em materiais, desta forma, o objetivo da referida análise foi identificar as fases cristalográficas presentes no material cerâmico em questão.



**Figura 21.** Difratoograma de TiO<sub>2</sub>

O padrão de DRX da amostra sinterizada é mostrado na figura 21. Os picos dos materiais em pó são identificados como: (101), (004), (200), (105), (211), (204). Todos os picos de difração estão bem definidos e podem ser perfeitamente atribuídos à fase anatase do TiO<sub>2</sub> (cartão I41|AMDS). O tamanho médio do cristalino da amostra foi calculado em torno de 12 nm a partir do alargamento meia altura dos picos.

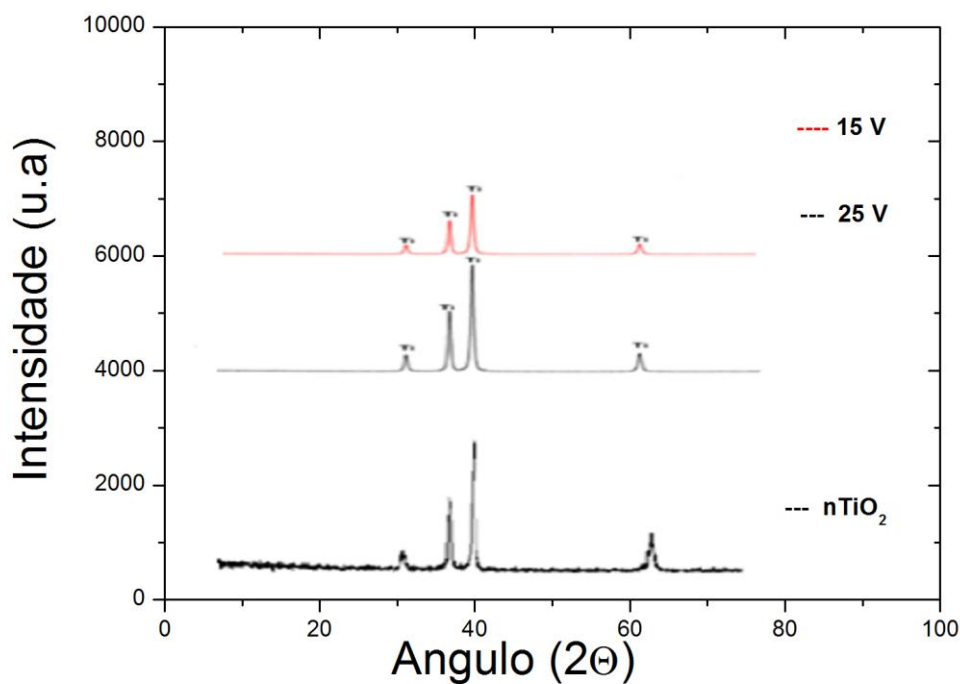
### 5.1.1 Síntese de Nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Como reporta a literatura, alguns fatores podem melhorar a eficiência global do dispositivo final, um destes fatores, seria a difusão do pigmento sobre o material nanoestruturado, analisando esta questão buscou-se um procedimento de síntese relacionado a uma matriz nanotubular.

Alguns fatores devem ser levados em conta, no processo de obtenção do arranjo nanotubular, associados ao método eletroquímico, como a faixa de potencial, tempo e superfície metálica, pois, uma vez não garantida a qualidade nestes parâmetros, o material formado pode ter comprometimento com relação à qualidade.

Desta forma, a figura 22 (b), demonstra o difratograma de DRX obtidos pelo método eletroquímico, a 25 V por 30 min.

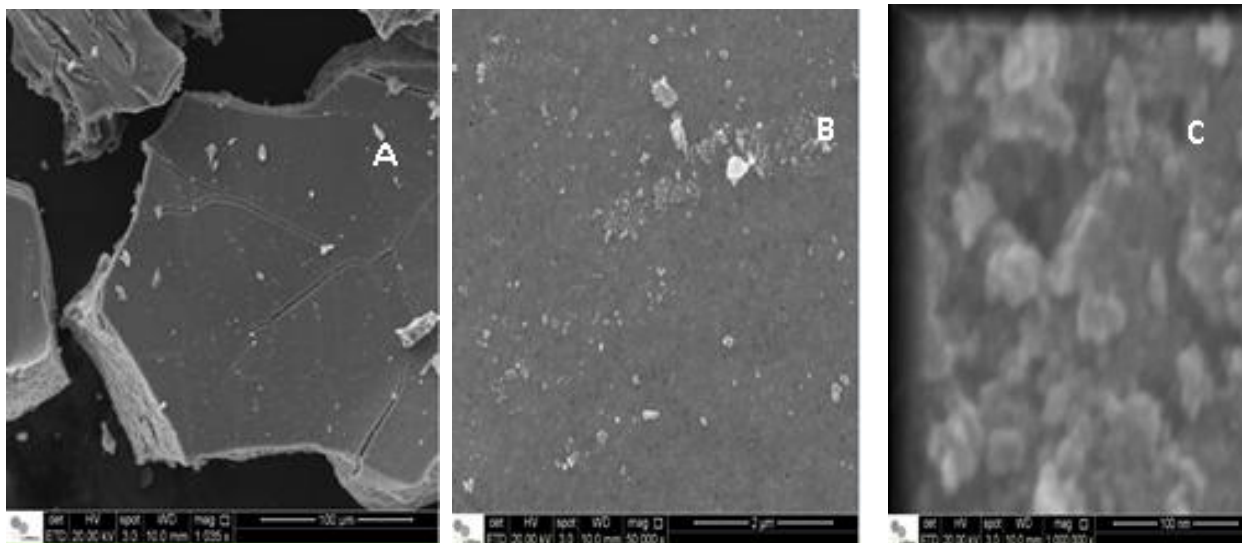
Todos os picos de difração estão de concordância com o difratograma de titânio (figura 29 (a)) conforme (SOUZA, 2014) e não há picos referentes às fases anatase e rutilo do dióxido de titânio, este fato pode ser justificado, pela grande contribuição do substrato que no qual, não permitiu análise do filme fino. O intervalo de varredura foi limitado entre 20° e 60°, pois as fases anatase e rutilo possuem picos de difração típicos neste intervalo. Como já foi mencionado, o material em questão foi um filme fino, portanto, se tornando instável com relação à mobilidade do substrato, desta forma, inviabilizando a formação de um dispositivo com esta configuração.



**Figura 22.** Difratoograma de Nanotubo TiO<sub>2</sub>

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As propriedades estruturais das nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método sol-gel foram caracterizadas pelo uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, a figura 23 demonstra a formação de nanoestrutura. Com auxílio de um software, foram executadas medidas de tamanho de partícula, portanto obtendo um valor médio de 20 nm.

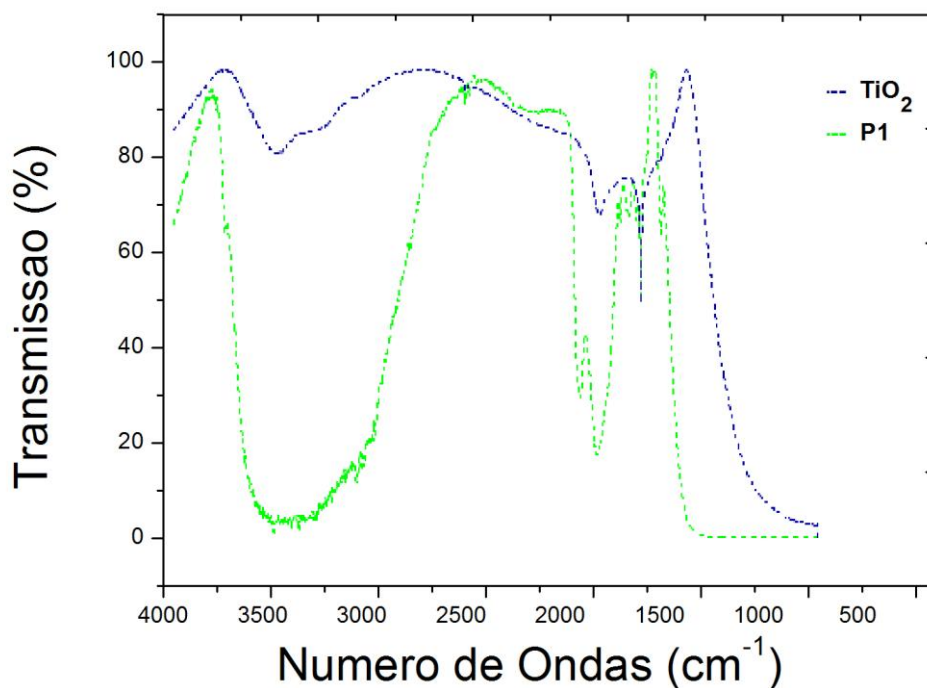


**Figura 23.** Imagens de MEV para amostras de  $\text{TiO}_2$

### 5.3 Espectrometria de Infravermelho – $\text{TiO}_2$

A análise por IV-TF foi realizada com a finalidade de confirmar os modos ativos de vibração molecular para o  $\text{TiO}_2$ , como mostra a figura 24, com bandas em  $3.421 \text{ cm}^{-1}$ , referentes aos alongamentos dos grupos hidróxidos e estiramento simétrico de O-H, de moléculas de água absorvida na superfície do  $\text{TiO}_2$ , como também estiramentos simétricos do tipo O-Ti-O, no intervalo entre  $1.000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

A cunha tracejada azul representa o dióxido de titânio sintetizado e a cunha tracejada preta representa uma mistura padrão rutilo-anatase da empresa sigma-aldrich. O deslocamento no estiramento entre as duas amostras pode ser evidenciado pelo efeito anisotrópico da coexistência da fase rutilo na amostra padrão (P1)



**Figura 24.** IV-TF – TiO<sub>2</sub>

## 5.4 Parâmetros Físico-Químicos dos Extratos

### 5.4.1 *Myrcia Sylvatica*

O processo de coleta se deu através de fricções no tronco da árvore, obtendo um material com boa solubilidade em meio aquoso, metanol, etanol e não solúvel em éter de petróleo. Analisando o pH, a planta pós processo de extração em meio aquoso tem pH na faixa de 5-6, desta forma codifica (FB01), com adição de hidróxido de amônio o meio se torna básico pH na faixa de 9, codificada (FB02), podemos enfatizar que a mudança de coloração tange a formação de fenômeno, pois o material, em pH ácido possui coloração marrom e em meio básico possui coloração preta. É quando eliminamos o solvente o material torna-se um sólido amorfo (vítreo).

Segundo (ALCEU, 1996; SOUZA, 2007; PEREIRA, 2015) evidenciam alta concentrações de taninos em extratos de casca de troncos de plantas da família myrtaceae, baseado nestas evidências foi realizado um ensaio para verificar a presença ou ausência de taninos na matéria-prima. Seguiu-se o procedimento utilizando 2 ml do extrato diluídos em 10 ml de água destilada e de 2 a 4 gotas de solução de  $\text{FeCl}_3$  a 1% dissolvido metanol. Após esse procedimento se a cor da solução da solução tiver um tom azul, indica a presença de taninos hidrolisáveis ou gálico. Se caso a solução possuir uma cor verde, pode ser um indicativo de taninos condensados ou catéquico.

Analisando a amostra em questão podemos prever uma grande quantidade de taninos hidrolisáveis ou gálicos, uma vez que a cor observada da reação foi um azul escuro intenso. Analisou-se também o comportamento desses extratos com relação ao uso de diferentes solventes, pH, cor e eficiência extrativa. Como podemos observar no quadro 1.

**Quadro 1.** Análise físico-química FB01 e FB02

Extrato	Solvente	Extração	pH	Cor
FB 01	Água	Sim	Ácido	Laranja
FB 02	Água	Sim	Básico	Escura
FB01	Etanol	Sim	Ácido	Laranja
FB02	Etanol	Sim	Básico	*
FB 01	Metanol	Sim	Ácido	Laranja
FB 02	Metanol	Sim	Básico	*
FB 01	Éter de Petróleo	Não	Ácido	Incolor
FB 02	Éter de Petróleo	-	-	-

\* Forma-se um precipitado.

A coloração escura (FB02) seria a desejada para o andamento do nosso projeto, então verificamos que esse fenômeno só acontece em meio básico através de um extrato aquoso em outros tipos de solventes testados em meio básico há a formação de um precipitado. Portanto no decorrer do projeto foi utilizado o FB 02 (meio básico) e o FB 01 (meio ácido), estudando-se parâmetros de propriedade óptica, estruturais e físico-químicas de desses extratos. Para fins comparativos da potencialidade dos extratos FB01 e FB02 temos alguns parâmetros físico-químicos de alguns extratos amazônicos (quadro 2). Estes foram extraídos e elaborados dispositivos fotoeletroquímico baseados nos mesmo.

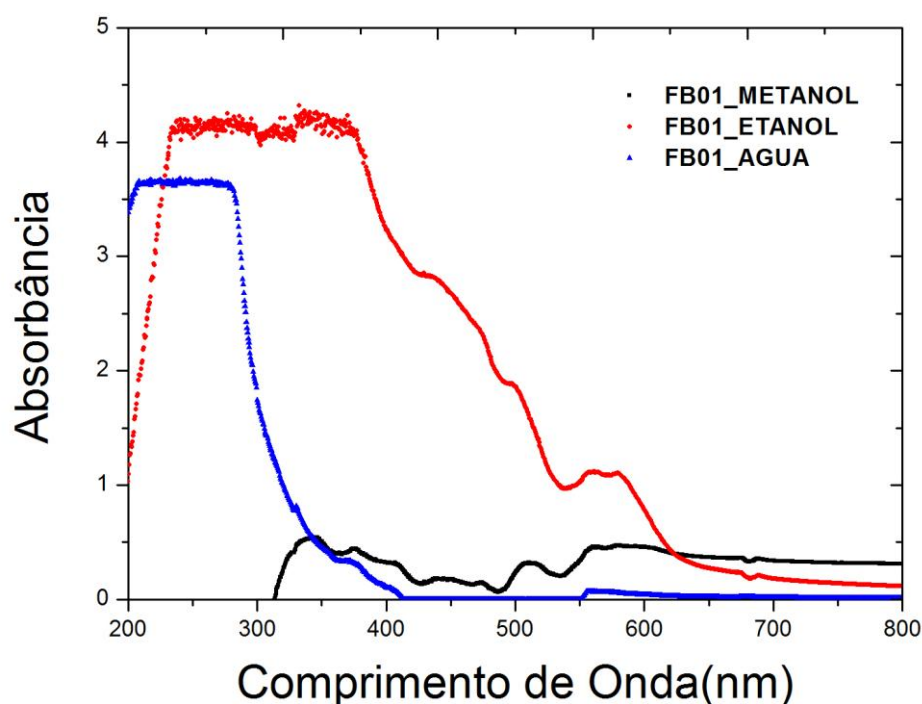
**Quadro 2.** Parâmetros físico-químicos de extratos amazônicos

Parâmetro	Açaí	Urucum	Crajiru	FB01	FB02
pH	5,95	5,74	7,64	5,27	9,20
Cor	Roxo	Laranja	Verde-Escuro	Laranja	Preto
Odor	Solvente	Solvente	Solvente	Amadeirado	Característico
Sensibilidade	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Concentração	0,42 g.mL <sup>-1</sup>	0,0945 g.mL <sup>-1</sup>	0,059 g.mL <sup>-1</sup>	0,06095 g.mL <sup>-1</sup>	0,05898 g.mL <sup>-1</sup>

Um fato que podemos evidenciar é um mecanismo de reação que pode ocorrer devido a mudança de pH das amostras (FB01 para FB02), e esse fenômeno se torna uma ferramenta importante na fabricação dos dispositivos, devido ao fato de que a cor que se torna a solução extrativa é preta, logo possuindo uma ampla faixa de absorção. Por consequência permitirá uma boa transferência de carga no dispositivo é correspondendo a um melhor valor de parâmetros elétricos.

## 5.5 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

No decorrer do andamento do projeto, foi realizada uma nova coleta no município de Borda, interior do Estado do Amazonas, com intuito de analisar as propriedades dos extratos em diferentes solventes, assim foram extraídos via metanol, água deionizada e etanol.



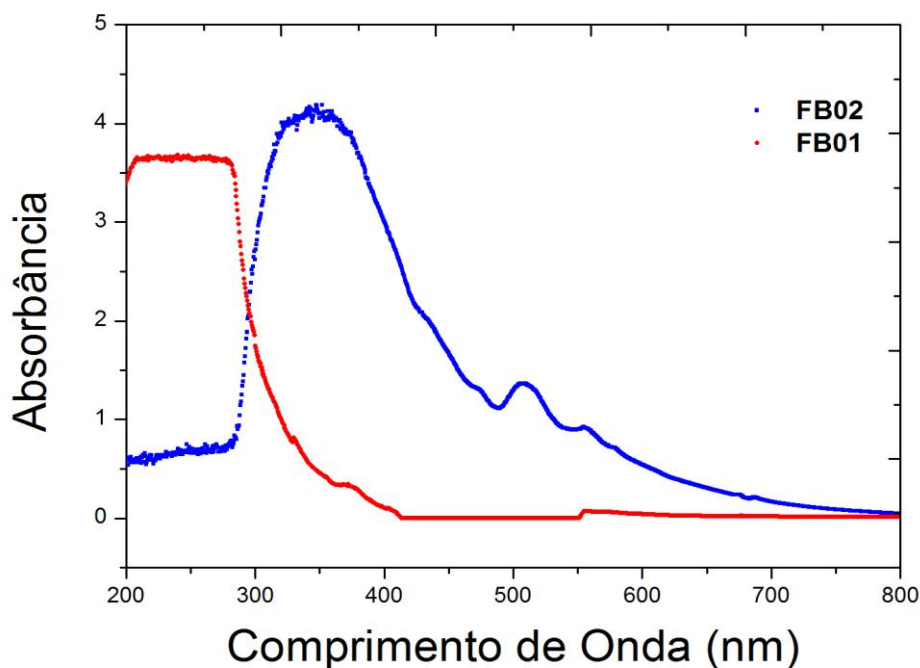
**Figura 25.** Espectro UV-VIS do FB01 em diferentes solventes

Podemos observar um pico de absorção abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , tendo maior evidência nos extratos de água e etanol, que segundo (VERZA *et al.*, 2007; NUNES *et al.*, 2009), podem ser pico referentes a um perfil de cromóforos de grupos flavonoides. Analisou-se uma ampla semelhança dos espectros do extrato em meio etanolico e em água deionizada. Porém a forma extrativa com etanol possui uma maior faixa de absorção no espectro, como podemos observar na figura 25. Um aspecto que deve ser



levado em consideração é a formação de um precipitado com o extrato etanolico em meio básico, desta forma inviabilizando a formação do FB02 com extrato etanolico.

Foi obtido o FB01 e FB02 a partir de extratos aquosos, a figura 26 expõem o espectro de absorção dos extratos FB01 e FB02. Podemos analisar que o extrato codificado FB02 possui uma intensidade de absorção maior comparada com o extrato codificado FB01, predefinindo um maior efeito de absorção de energia luminosa.

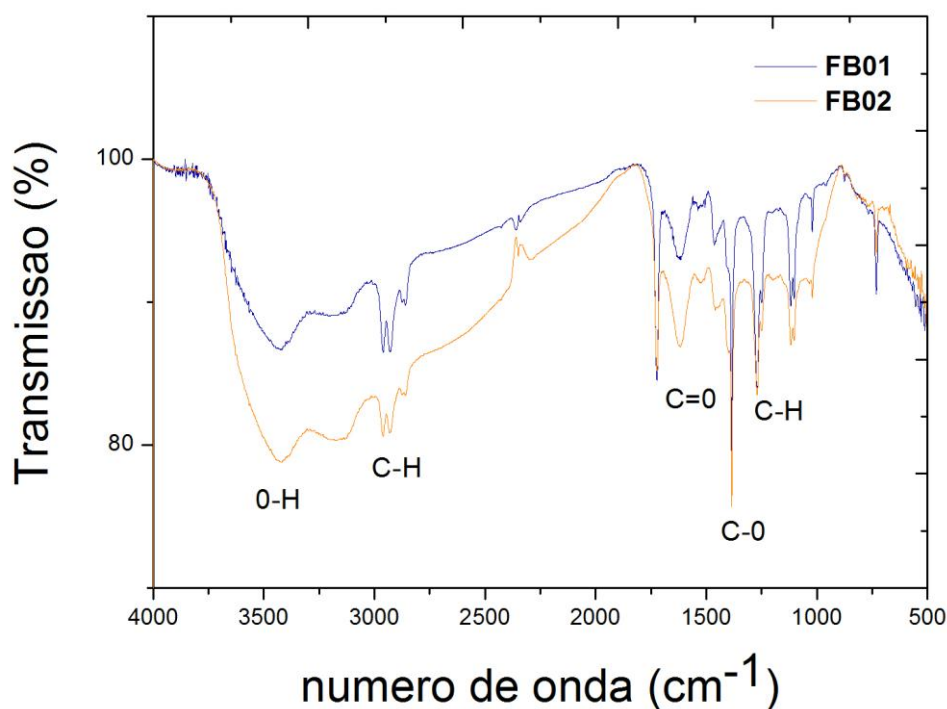


**Figura 26.** Espectro UV-VIS do FB01 e FB02 extraídos em água.

## 5.6 Espectrometria de IV – FB01 e FB02

A figura 27 demonstra o gráfico de espectrometria da região do infravermelho para amostras FB01 e FB02, que no qual foram secas e analisadas pelo método ATR (refletância total atenuada), pode-se observar uma banda de  $2900\text{ cm}^{-1}$  de C-H de ligação simples, de  $3.000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  de estiramento - OH.

Na zona de impressão digital, pode verificar duas bandas intensas entre 1000 – 1225  $\text{cm}^{-1}$  com máximo de absorbância a 1045 e 1087  $\text{cm}^{-1}$  podendo ser atribuídas as deformações C–H do anel aromático. A banda com máximo de absorbância em cerca de 1274  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C–O do anel pirano presentes em compostos como os flavonóides. Uma banda com absorbância em 1454  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento C=C do anel aromático.



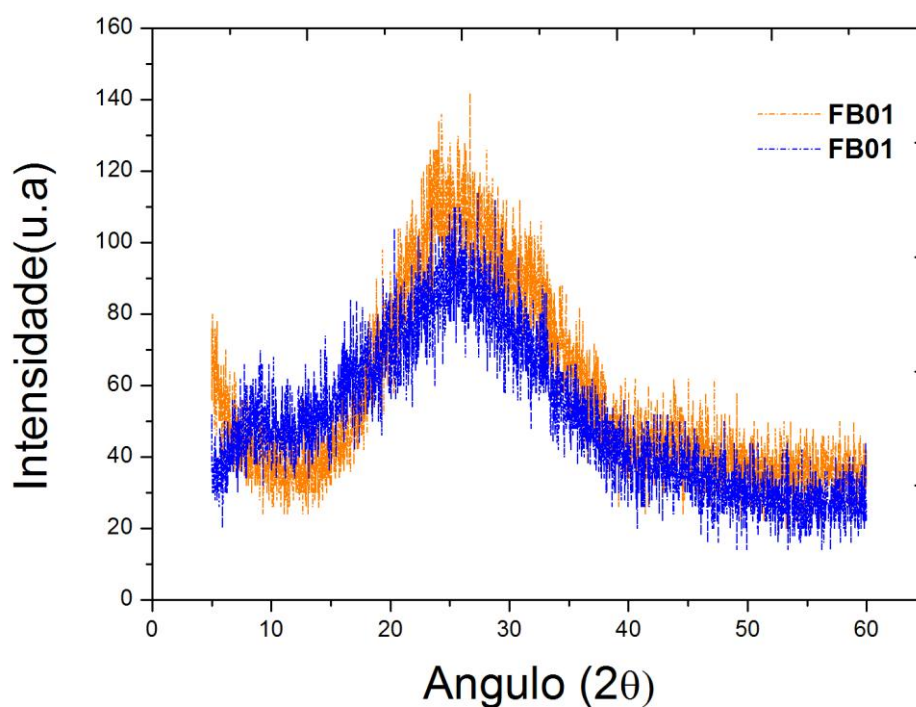
**Figura 27.** Espectro IV do FB01 e FB02 extraídos em água

### 5.7 Difração de Raios X - FB01 e FB02

Os extratos FB01 e FB02 foram estudados mediante a técnica de difração de raios-x, as amostras foram secas e trituradas, sabendo-se que caso a lei de Bragg não seja satisfeita a interferência será de natureza não construtiva produzindo um feixe de difração com intensidade muito baixa, como ocorre em materiais amorfos.

Analisando o estudo de LIMA (2006), onde o mesmo trabalhou na extração de taninos hidrolisáveis dos frutos de *Bixa orellana L.* encontram resultados com características amorfas para taninos. MARCHINI (2015) avaliou o comportamento de taninos extraídos de *Pinus taeda* com diferentes porcentagens de uréia e hidróxido de sódio, por difração de raios-x, comprovando um amorfismo presente nessa estrutura.

Portanto mediante as evidências que o difratograma em questão pode ser de taninos hidrolisáveis e analisando a figura (28) que expõem o DRX em questão observamos que tanto as amostras FB01 e FB02, possuem as mesmas características na metodologia em questão.



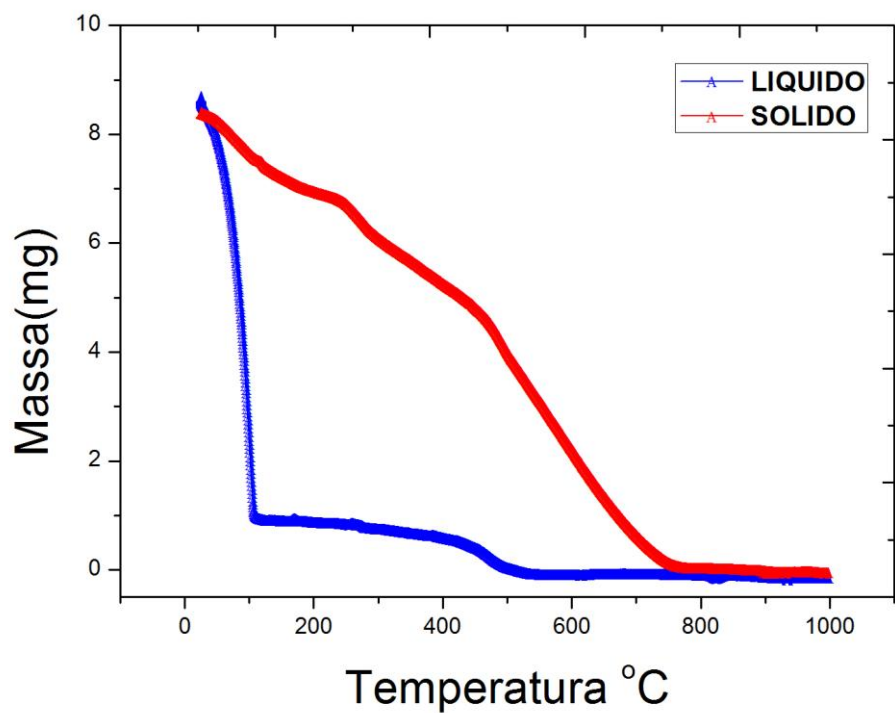
**Figura 28.** Amostras de DRX de FB02 e FB01

## 5.8 Análise Térmica dos Extratos FB01 e FB02

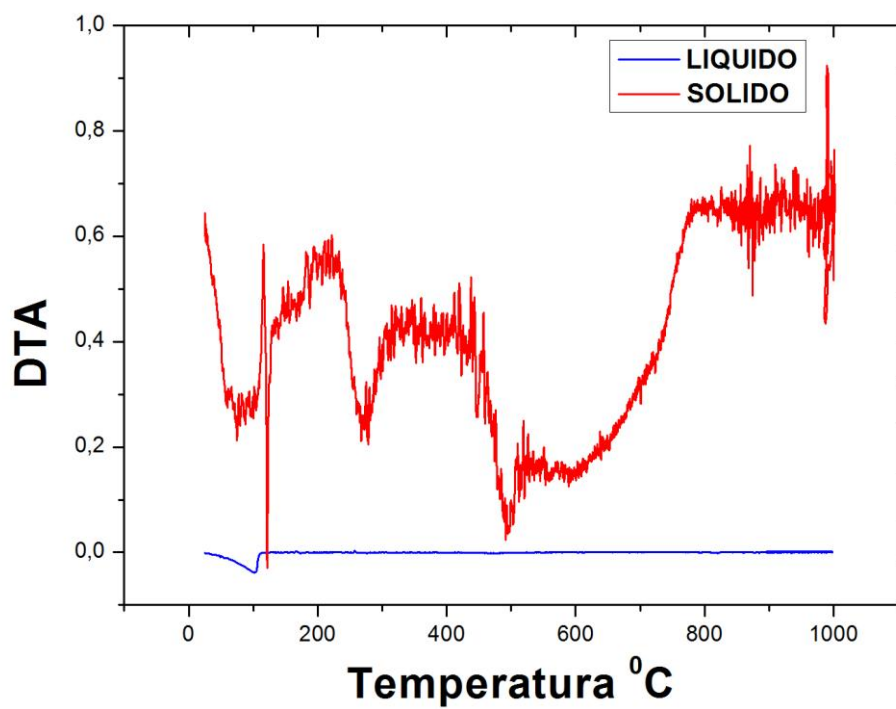
A solução aquosa e a amostra sólida dos extratos foram caracterizadas por TG e DTA, como pode ser observado nas figuras 29 e 30.

Na amostra sólida a curva TG demonstra uma perda de massa ocorrendo em três etapas. A primeira (I) no intervalo de temperatura de 60°C a 200°C (10%), a segunda (II) entre 400°C a 450°C (5%) e a terceira (III) de 450°C a 700°C (55%). A primeira etapa corresponde à perda de moléculas de água e hidróxido de amônio e nas segunda e terceira etapas ocorre à liberação de matéria orgânica. Na amostra líquida o intervalo de 80 a 100 °C corresponde à eliminação de moléculas de água (82%). Entre 100 e 500 °C eliminação de matéria orgânica (10 %), posteriormente formando uma matéria com baixa estabilidade térmica até 1.000 °C.

E a partir de dados de DTA foi possível obter dados termodinâmicos, como identificação de fenômenos endotérmicos e exotérmicos. Um fato pode ser destacado, é a ocorrência de uma boa estabilidade térmica da amostra sólida.



**Figura 29.** Curva de TG do pigmento de amostra sólida (FB02) e líquida (FB01)



**Figura 30.** Curva de DTA do pigmento de amostra sólida (FB02) e líquida (FB01)

## 5.9 Eletrólito

Um dos principais problemas encontrados em uma montagem típica de células solares a base de  $\text{TiO}_2$  pigmento, foi no primeiro momento do projeto a utilização do componente líquido, o eletrólito. O uso desse tipo de eletrólito pode comprometer a vida útil do dispositivo e seus parâmetros de eficiência. Alguns fatores podem ser mencionados para explicar tal ineficiência de conversão.

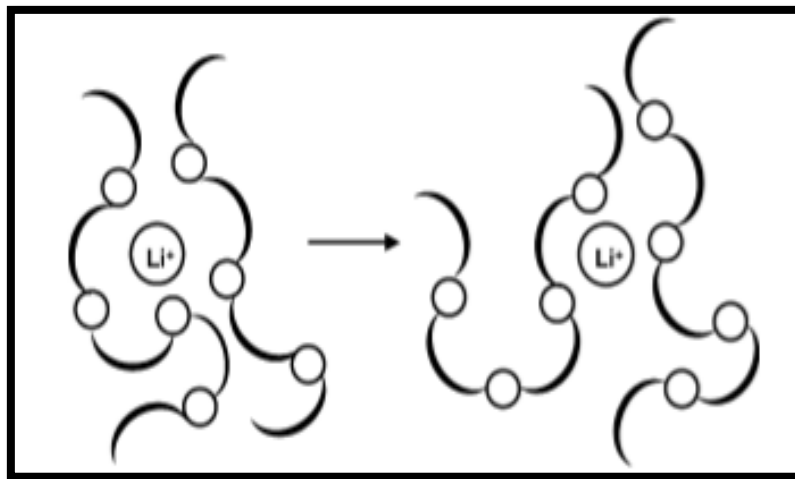
Uma das justificativas seria o uso de solventes orgânicos com baixo ponto de fusão como a acetonitrila, portanto devido a sua baixa pressão de vapor e sua elevada taxa de vaporização, isso são fatores que podem gerar danos no processo de transferência de carga no sistema fotoeletroquímico. A difusão do eletrólito pode criar uma desregulação do processo de transferência de carga, que influencia diretamente na eficiência do dispositivo.

Analisando esta problemática foi elaborado um procedimento experimento que no qual substituiu o eletrólito líquido por um eletrólito à base de material polimérico, a literatura reporta diversos tipos de materiais que podem ser empregados para estes fins (SILVA, 2005).

De forma geral nesse tipo de sistema sólido, a matriz polimérica deve funcionar como solvente para o sal, sendo capaz de dissociá-lo. A interação do cátion do sal com os heteroátomos da matriz polimérica pode conduzir a um complexo cristalino com ponto de fusão mais elevado do que o ponto de fusão da matriz polimérica, ou a possível solução amorfa de polímero|sal.

O mecanismo de mobilidade iônica pode ser explicado devido a solvatação e dessolvatação ao longo da cadeia polimérica que ocorrem preferencialmente na região amorfa onde as cadeias apresentam uma restrição de movimentação, portanto

possibilitando a difusão dos cátions através do meio. O movimento dos íons na matriz polimérica está representado esquematicamente na figura 31.



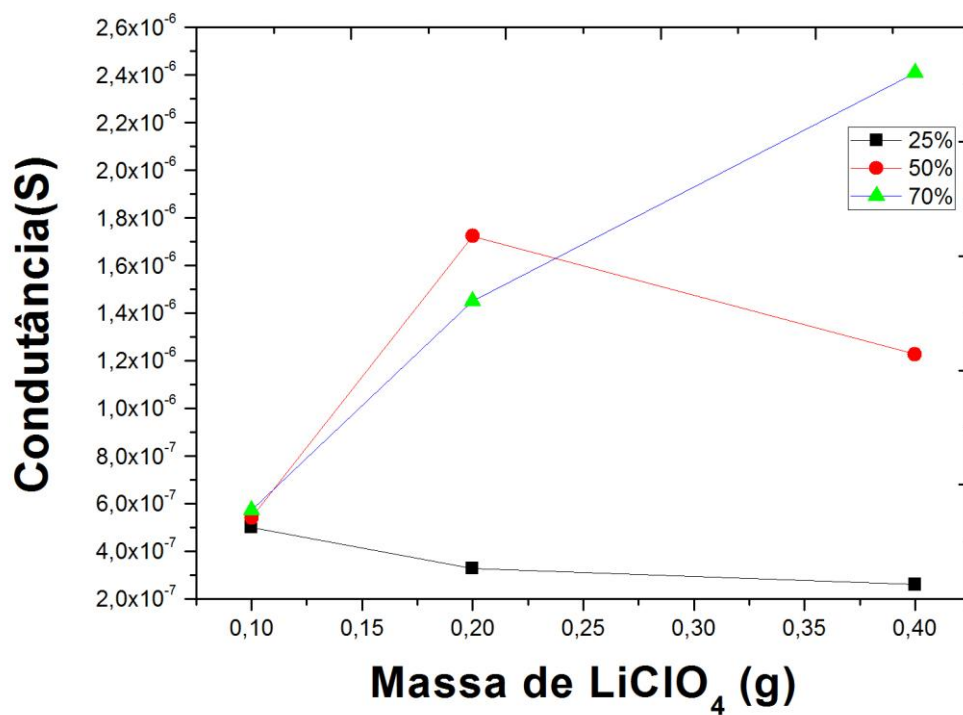
**Figura 31.** Esquema do movimento dos íons lítio

**Fonte:** BENEDETTI, 2010.

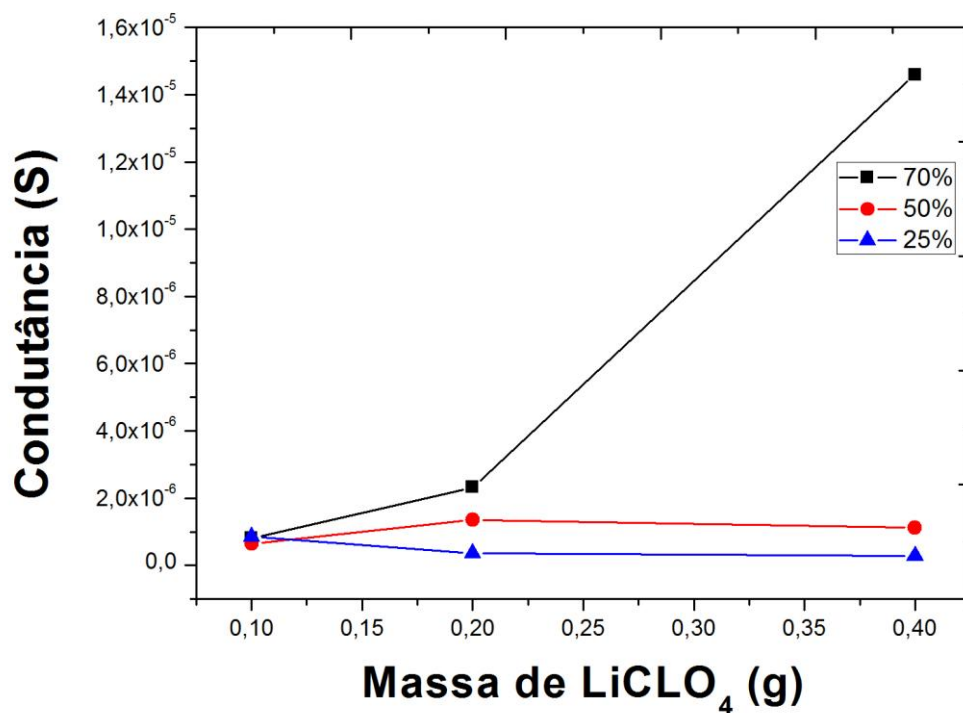
Posterior à síntese do eletrólito polimérico, sua condutância foi mensurada, através de uma análise indireta com a obtenção de valores de resistência. As figuras 32 e 33 fornecem informações referentes a valores de condutância *versus* quantidades teóricas de perclorato de lítio.

A figura 32 expõe a influência do aumento da concentração plastificante, o aumento de plastificante, propicia um aumento de ligações cruzadas, que poderá favorecer mecanismo de transferências de cargas em sistemas poliméricos.

A figura 33 demonstra o efeito do aumento da concentração de plastificante e da adição do eletrólito líquido no sistema, podemos observar que os maiores valores de condutância são obtidos nos eletrólitos obtidos com maior porcentagem de plastificante (70%) e com adição do eletrólito líquido.



**Figura 32.** Condutância *versus* massa de LiClO<sub>4</sub> em diferentes concentrações de plastificante.



**Figura 33.** Condutância *versus* massa de LiClO<sub>4</sub> em diferentes concentrações de plastificante com (I|NaI)



## 5.10 Ensaio Eletroquímico

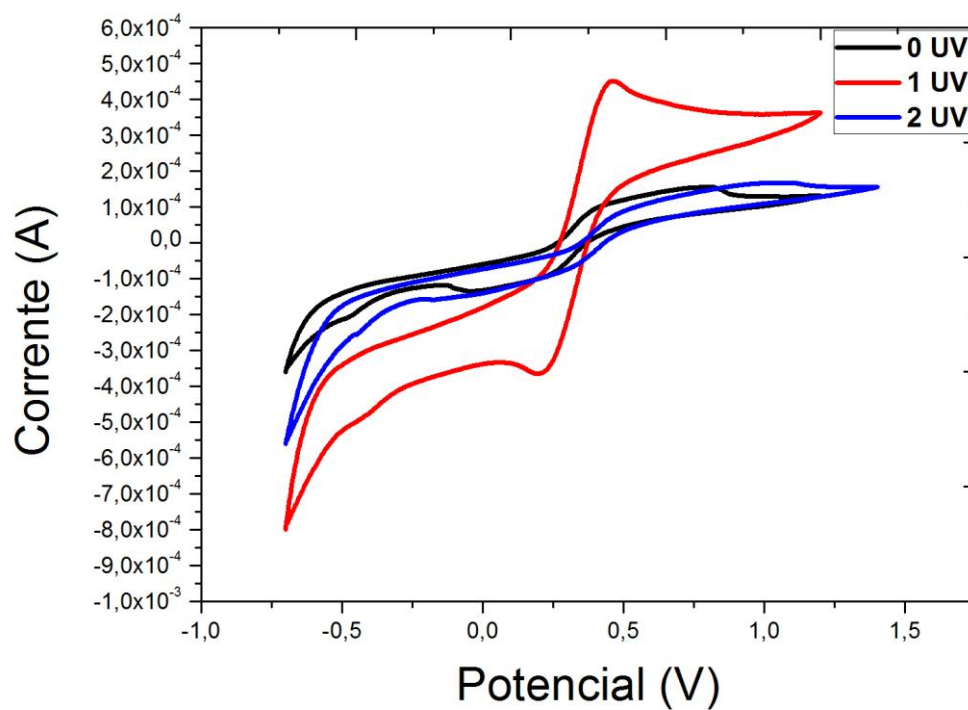
### 5.10.1 Ensaio de degradação UV

O estudo consistiu em analisar o comportamento dos extratos FB01 e FB02 em condições de aplicação de energia eletromagnética na magnitude do ultravioleta ao visível (254 nm), no intervalo de 0, 1 e 2 h de exposição à luz ultravioleta. A fim de analisar seu comportamento nesta referida radiação, foi utilizando a voltametria cíclica (CV), para evidenciar informações relativas ao fenômeno de fotodegradação.

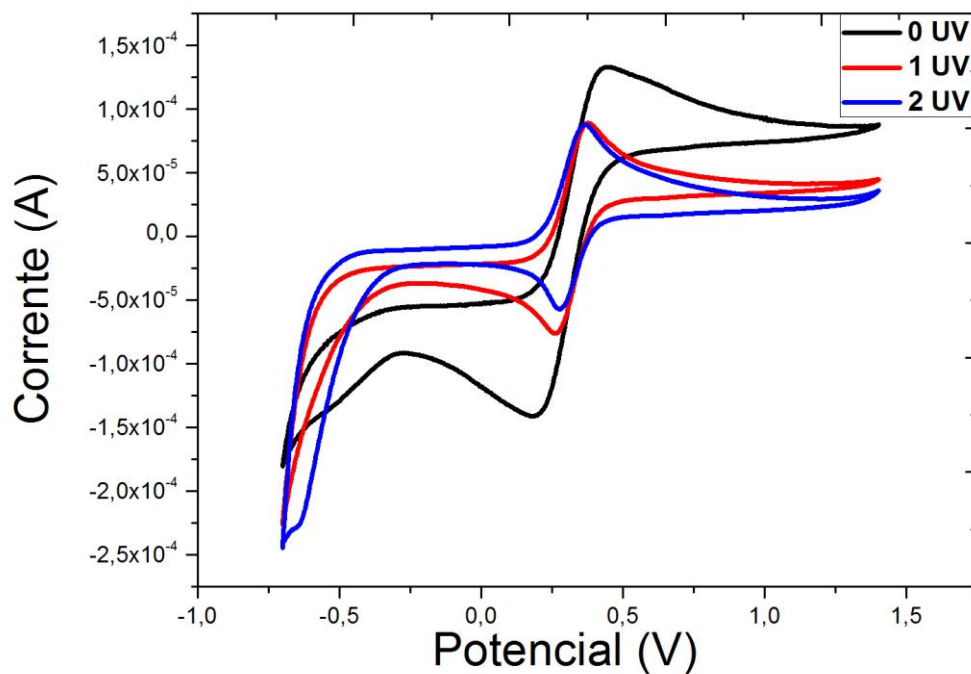
Utilizou-se um sistema de eletrodo de 3 pontas, onde o eletrodo de trabalho é o fotoanodo (ITO|TiO<sub>2</sub>|FB01), eletrodo auxiliar de fio de platina helicoidal e o eletrodo de referência Ag/AgNO<sub>3</sub> (0,01 mol.L<sup>-1</sup>), uma solução redox ferricianeto/ferrocianeto de potássio a 0,01 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito. O sistema foi iluminado durante a medida em uma velocidade de varredura de 15 mv|s, com potencial de -0.7 a 1.4 V.

Observando a figura 34, que demonstra um voltamograma de fotodegradação do eletrodo FB01, podemos observar um aumento positivo de corrente na primeira hora de realização do experimento, seguindo na segunda hora por um decaimento de corrente gerada. Este fato pode ser associado à geração de mecanismo de degradação.

O voltamograma da figura 35 demonstra o mecanismo de degradação frente à radiação UV no eletrodo FB02, pode-se notar um decréscimo de valores de corrente comparados com a amostra não submetida à radiação UV, desta forma o extrato FB02 é mais suscetível a esse tipo de radiação. É observado o início de um processo de estabilização frente à radiação UV.



**Figura 34.** Voltametria FB01(UV)

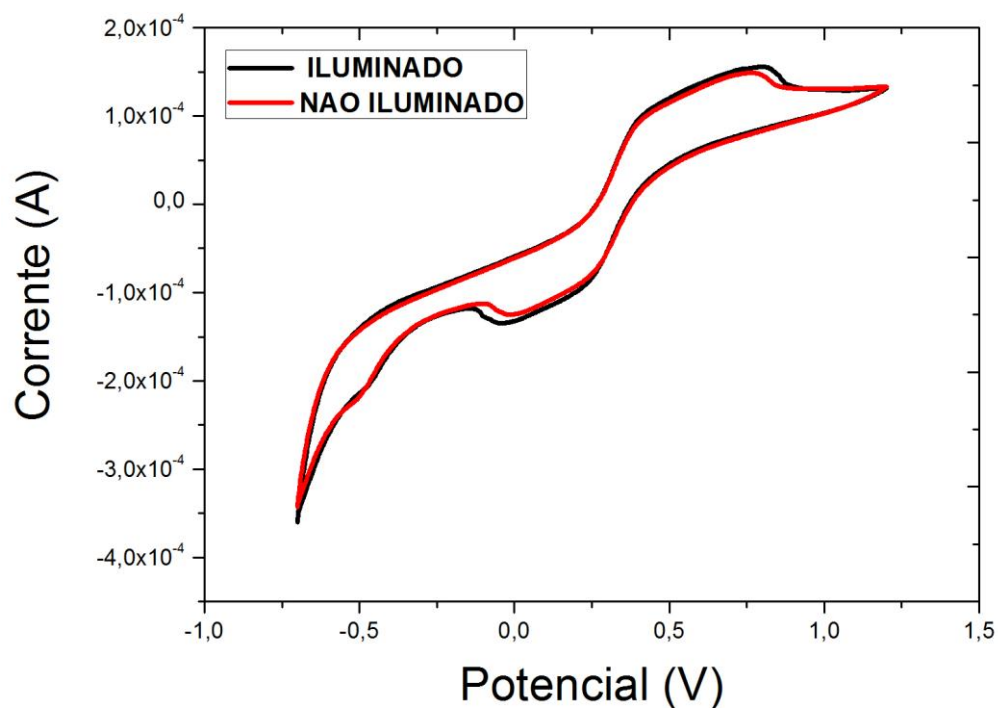


**Figura 35.** Voltametria FB02(UV)

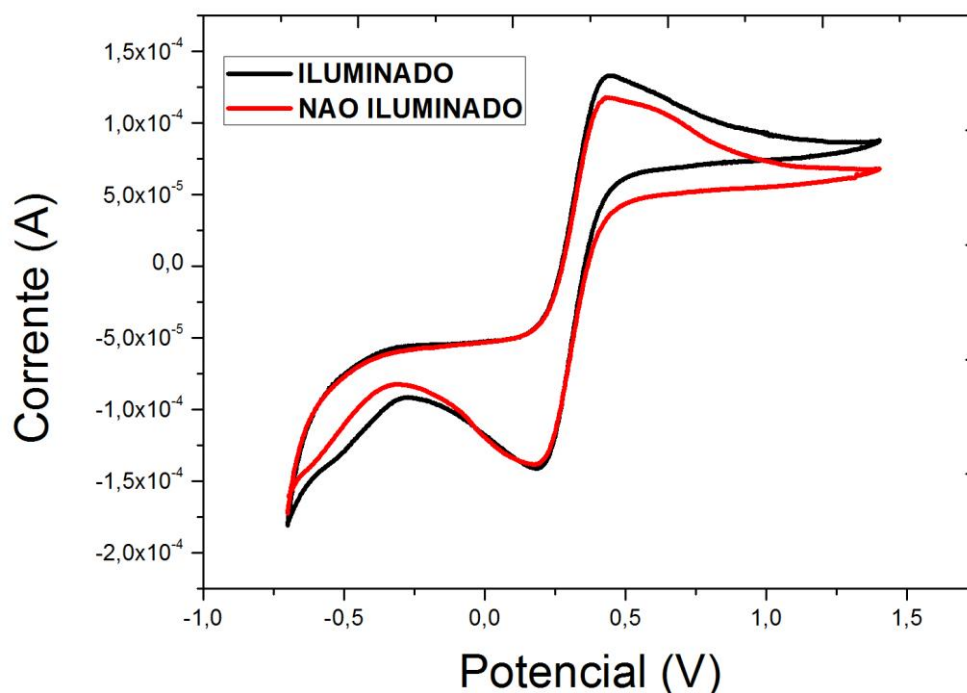
### 5.10.2 Eletrodofotoativo em FB01 e FB02

No intuito de descrever um comportamento voltamétrico dos eletrodos fotoativos FB01 e FB02 (figuras 36 e 37), seguiu-se um procedimento experimental utilizando eletrodo de 3 pontas e com eletrólito ferricianeto/ferrocianeto de potássio a uma velocidade de varredura de  $15 \text{ mv.s}^{-1}$ .

Em FB01, observa-se uma diferença de corrente gerada pela incidência da luz halogênea no sistema, que no caso pode estar associado aos orbitais HOMO (não iluminado) e LUMO (iluminado). A diferença de corrente de iluminado em relação ao não iluminado está na ordem de  $(1,6 \times 10^{-3})$ . Em FB02, observa-se uma diferença de corrente gerada pela incidência na ordem de  $(1,4 \times 10^{-3})$ .



**Figura 36.** Voltametria FB01(eletrólito padrão)

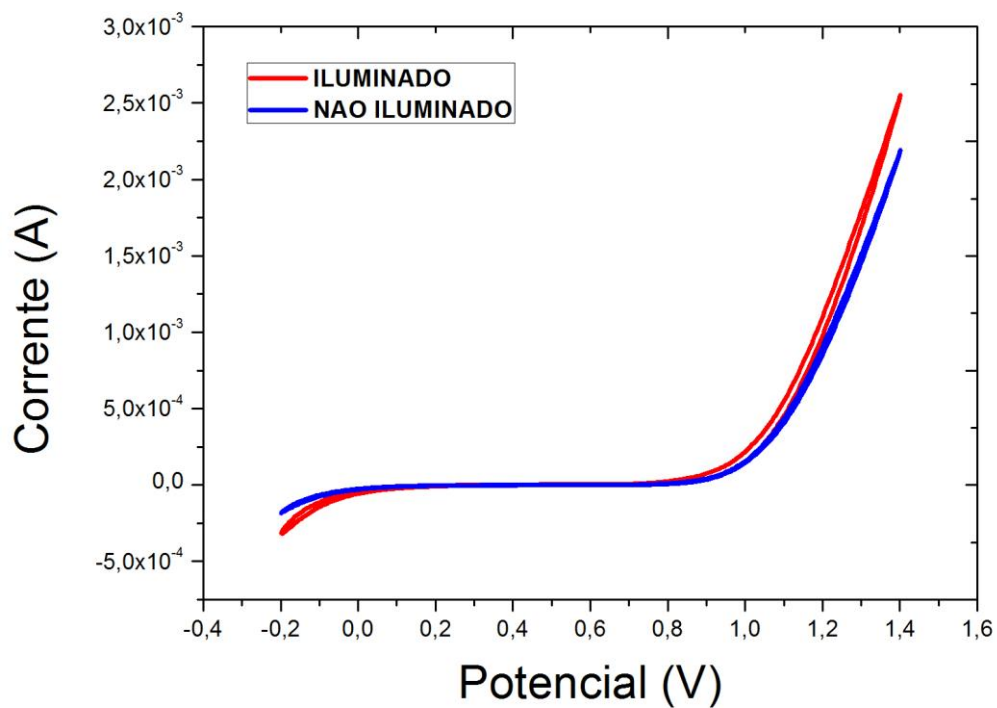


**Figura 37.** Voltametria FB02(eletrólito padrão)

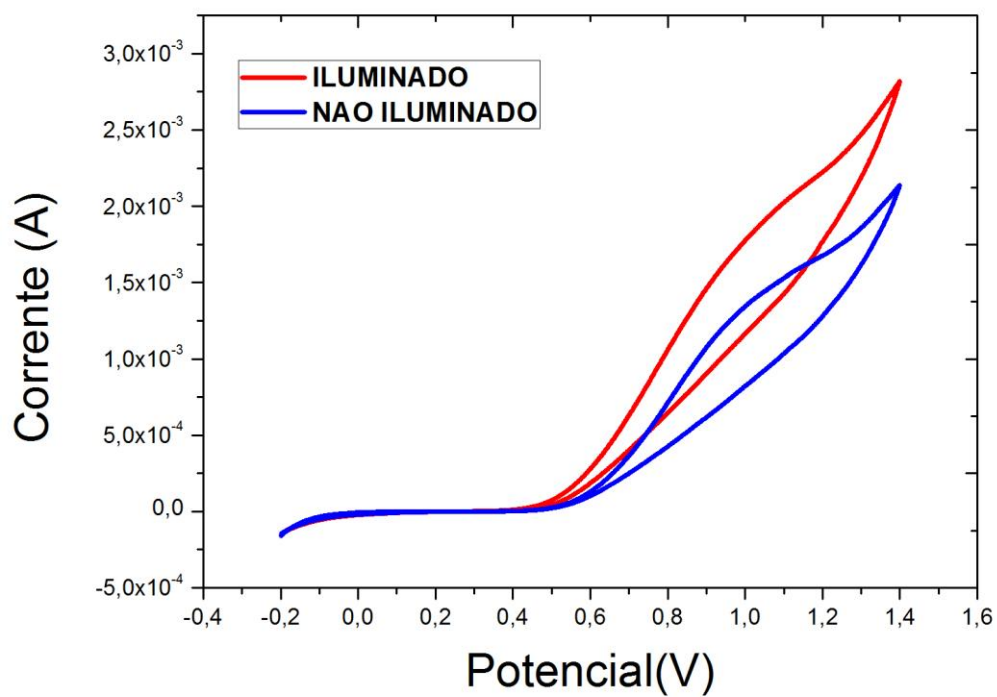
Desta forma, notou-se que a iluminação nos eletrodos FB01 e FB02, gera um ganho energético positivo, comparado ao eletrodo sem iluminação, portanto, podendo ser associação a orbitais HOMO e LUMO, onde o eletrodo não iluminado corresponde ao orbital HOMO e o eletrodo iluminado corresponde ao orbital LUMO. Essa diferença energética é vital para um melhor desempenho do dispositivo.

### 5.10.3 Voltametria Cíclica

No intuito de analisar o comportamento do eletrólito líquido, este foi utilizando como eletrólito em medidas eletroquímicas de voltametria cíclica. As figuras 38 e 39 demonstram os voltamogramas frente aos eletrodos FB01 e FB02 respectivamente, a uma velocidade de varredura de 10 mV/s.



**Figura 38.** FB01 utilizando eletrólito de iodeto de potássio e iodo.

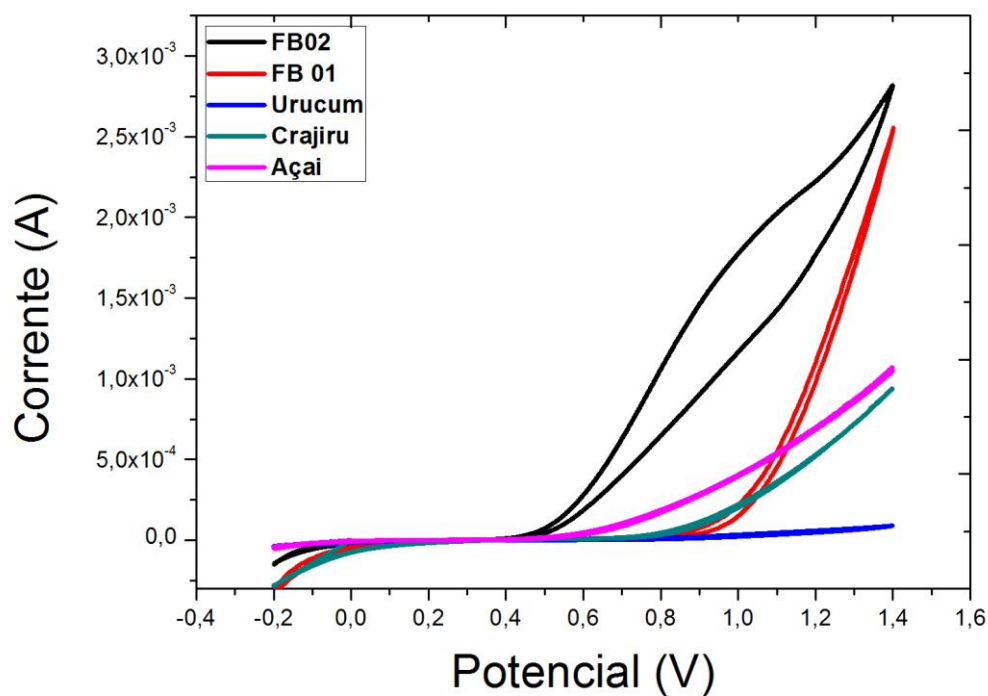


**Figura 39.** FB02 utilizando eletrólito de iodeto de potássio e iodo.

Podemos observar um aumento de 33,3 % de corrente com relação ao eletrodo não iluminado em FB02. E comparando com o eletrodo FB01 possui uma geração de corrente superior a cerca de 16,5 %.

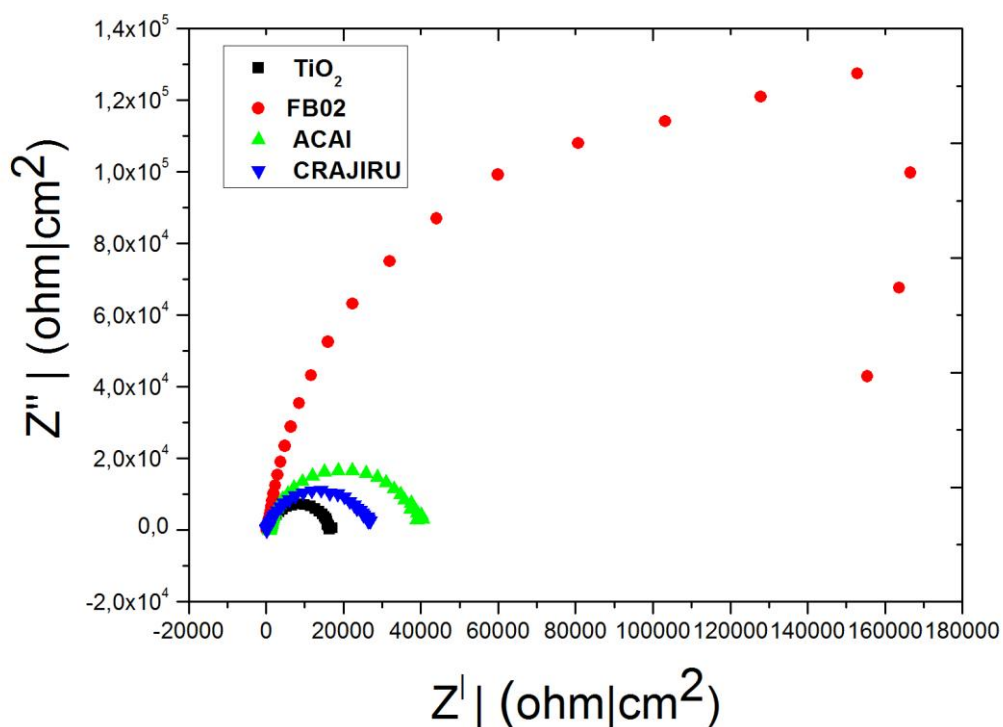
Um dos princípios fundamentais da voltametria cíclica e o estudo de reversibilidade (oxidação e redução) dos sistemas estudados, em virtude disto, e analisando a aplicabilidade dos materiais a ser utilizado em um dispositivo solar, um dos pré-requisitos fundamentais é a capacidade molecular de uma regeneração de carga.

Em vista disto foi analisando a potencialidade dos extratos FB02 e FB01 como eletrodos fotoativos em comparação ao eletrodo de  $\text{TiO}_2$  com fotossensibilização de extratos de Crajiru, Urucum e Açaí. Podemos verificar na figura 40 alguns eletrodos possuem pouco processo de reversibilidade e pouca geração de corrente comparados com FB01 e FB02.



**Figura 40.** CV de extratos amazônicos

A figura 41 demonstra uma representação de nyquist onde temos um eixo imaginário e um eixo real para reportar um procedimento experimental de impedância eletroquímica, onde temos os eletrodos de  $\text{TiO}_2$ , Açaí, Crajiru e FB02 que no qual possui uma maior geração de fotocorrente acompanhado pode VC (voltametria cíclica), como estamos analisando somente o eletrodo (ITO| $\text{TiO}_2$ | extratos) é importante estudar o fluxo de elétrons nesse sistema e sua propriedade capacitiva, observando o eixo imaginário, constatamos que o eletrodo FB02, possui uma maior propriedade capacitiva, na região de média frequência (MENEZES, 2011).



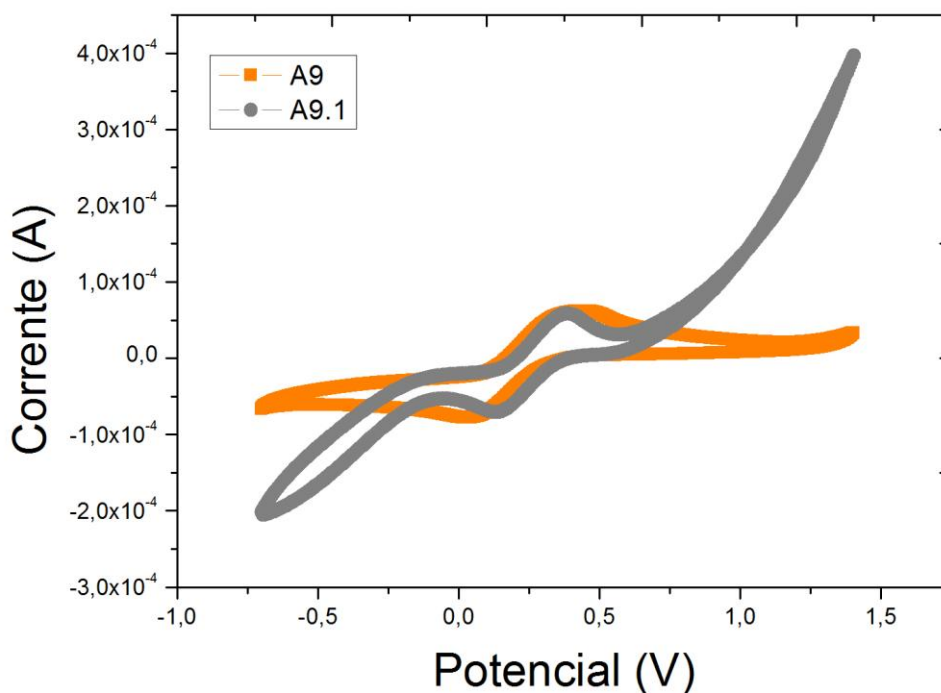
**Figura 41.** EIE de FB01, FB02 e  $\text{TiO}_2$  sob iluminação

#### 5.10.4 Estudo sobre a Composição Polimérica

Utilizando uma área de  $0.5 \text{ cm}^2$  de um filme de eletrólito polimérico depositado em ITO estudou-se o comportamento em voltametria cíclica dos eletrólitos A9 e A9. 1,

em virtude de estes apresentarem maiores valores de condutância, portanto foi verificado que o sistema em questão possui uma reversibilidade, fator importante para a transferência de carga no sistema fotoeletroquímico. Também observar-se um potencial catódico próximo de 0.2 V.

Um fato importante seria a diferença de corrente que foi gerada entre os dois eletrólitos, isso pode ser explicado pelo fato que o eletrólito polimérico A9.1, possui em sua composição o eletrólito líquido, porém previamente seco, logo este fator, contribui essencial para o aumento de carga gerada pelo eletrólito polimérico (figura 42). As condições experimentais são idênticas do item 5.4.2

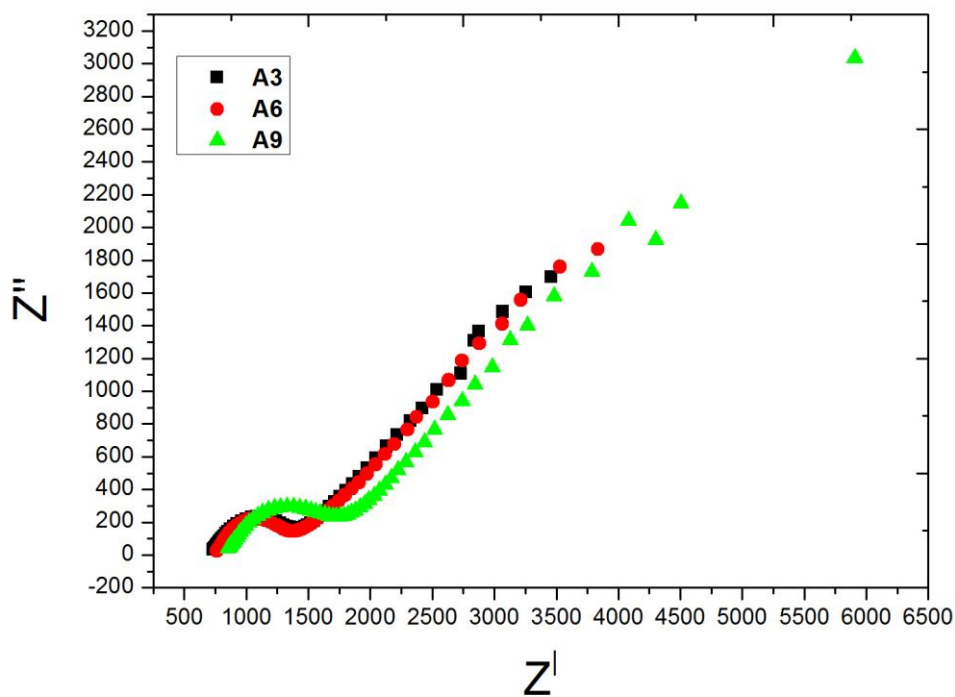


**Figura 42.** Voltametria Cíclica do Eletrólito Polimérico A9 e A9. 1

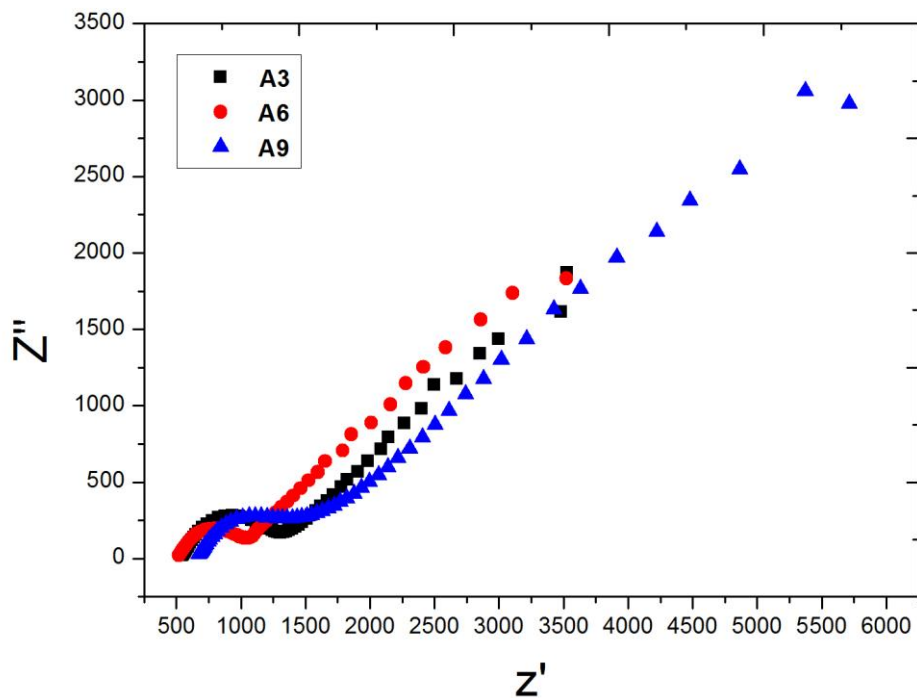


### 5.10.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A partir de uma análise espectros das figuras 43 e 44, observa-se um semicírculo característico em regiões de altas frequências, que normalmente é observado em eletrólitos polimérico sólidos. Na região de média frequência acompanhamos um processo difusional. É possível analisar a diminuição da resistência com aumento da concentração de eletrólito (perclorato de lítio) e plastificante.



**Figura 43.** Impedância bia de 0.2 V



**Figura 44.** Impedância bia de 0.2 V eletrólito polimérico de  $\text{LiClO}_4$  eletrólito polimérico de  $\text{LiClO}_4\text{-NaI}$

## 5.11 Resultados Referentes ao Dispositivo

### 5.11.1 Montagem do Dispositivo

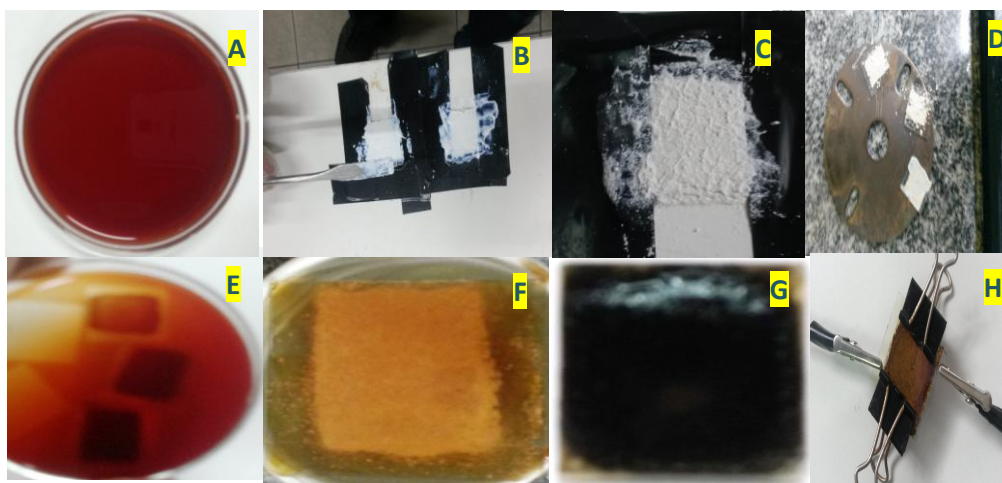
Foram efetuados testes de reprodutibilidade do método de deposição e testando diferentes concentrações de extratos. Obtendo resultados satisfatórios comparados com a literatura.

No decorrer do andamento do projeto foi elaborado várias formas de deposição para fins de otimização das células solares, em um primeiro estágio era sintetizado o  $\text{TiO}_2$  sol-gel, e posteriormente era depositado sobre o ITO via doctor blade, porém observamos uma não aderência do pigmento na camada semicondutora. Portanto concluímos que deveríamos aumentar a superfície de  $\text{TiO}_2$ , porém a impregnação na camada semicondutora foi insatisfatória. Em virtude da não aderência do pigmento na

camada semicondutora via deposição do sol-gel, foi elaborada uma nova metodologia que consiste no tratamento térmico do sol-gel é em seguida a aplicação desse sólido branco na camada de ITO (figura 45) (b), (c) e (d) ).

Alguns testes preliminares foram elaborados no sentido de diminuir o impacto de possíveis substâncias que influenciem no transporte de elétrons. Como a substituição do tensoativo lauril éter sulfato de sódio por Triton-X (Aldrich) e da camada fotoativa  $\text{TiO}_2$  (Aldrich).

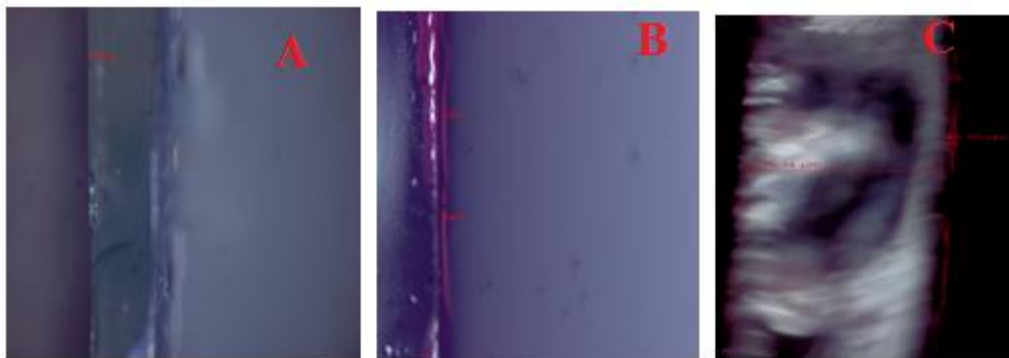
Com relação ao eletrólito, foi elaborado um protocolo que consistiu na substituição por um eletrólito polimérico, entretanto alguns estudos devem ser otimizados em estudos futuros, pois algumas deposições se tornaram incapaz de se torna fotoeletródos devido ao desprendimento da camada fotoativa.



**Figura 45.** Montagem da célula onde em (a) extrato natural, (b) sistema de deposição ITO|  $\text{TiO}_2$ , (c)  $\text{TiO}_2$  em processo de secagem, (d)  $\text{TiO}_2$  pós tratamento térmico, (e) sensibilização do  $\text{TiO}_2$ , (f) pós sensibilização do  $\text{TiO}_2$ , (g) pós sensibilização do  $\text{TiO}_2$  em meio básico e (h) célula solar finalizada.

### 5.11.2 Determinação da Espessura de $\text{TiO}_2$

Foi determinada por microscopia ótica a espessura da camada de dióxido de titânio depositada pelo método de doctor blade, foram analisadas cerca de 6 placas, ocorreu a pintura das placas, a fim de evidenciar o contraste de cores no microscópio.



**Figura 46.** Microscopia ótica ITO| $\text{TiO}_2$

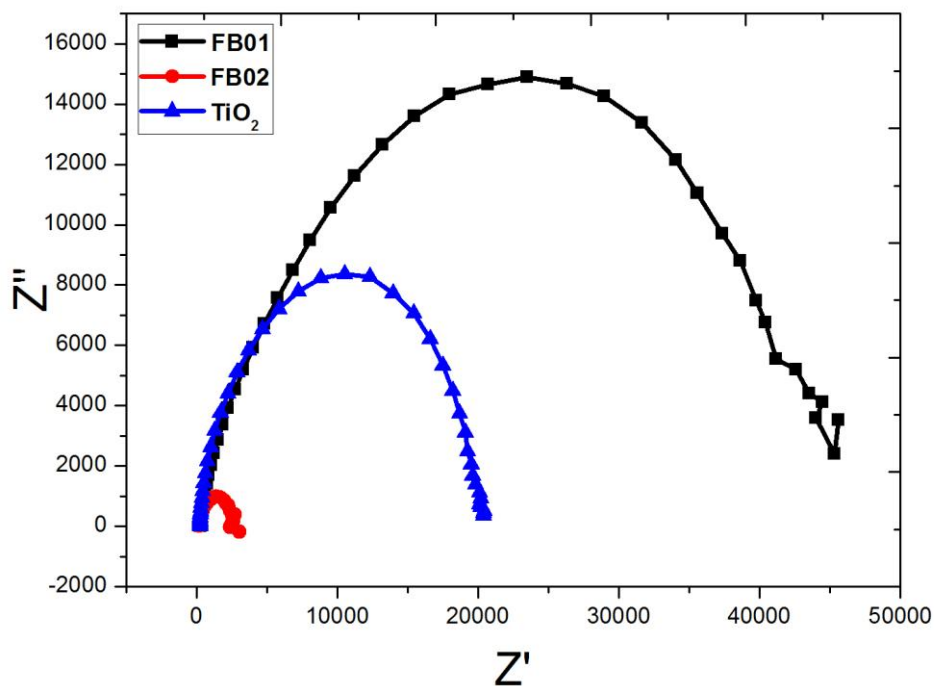
A figura (a) ilustra a espessura de aproximadamente 700,49 micrometros que é a espessura da camada de vidro, esta informação pode ser confirmada pelo fabricante que garante que vidro possui cerca de 700 micrometros de espessura. A figura (b) demonstra a espessura da camada de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre o ITO. A figura (c) evidência uma espessura de camada de  $\text{TiO}_2$  na ordem de 40 micrometros.

### 5.11.3 EIS do Dispositivo

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica muito importante na determinação de mecanismo de recombinação. Para este procedimento utilizou-se o sistema onde o eletrodo de trabalho seria o eletrodofotoativo (FB01, FB02 e  $\text{TiO}_2$ ), e a outra conexão com contra eletrodo em série com o eletrodo de referência.

Portanto analisando a figura (47), temos a primeira metade do círculo, indica uma região de alta frequência, que no qual é atribuído a um processo de transferência de

carga no contra eletrodo. A segunda região indica uma região de frequência média, relacionado com um processo de transferência média, está relacionado com processo de transferência de carga do  $\text{TiO}_2$  |corante| interface do eletrólito, bem como a resistência ao transporte de elétrons para o eletrodo de condução e, portanto, associando a propriedades capacitivas dos materiais. O terceiro seguimento está associado a faixa de baixa frequência que atribuiu à difusão no eletrólito. Portanto de maneira geral o dispositivo FB01, possui uma maior propriedade capacitiva em comparação ao FB02 e o  $\text{TiO}_2$  é o dispositivo que possui uma menor propriedade capacitiva e menor resistência logo, isso pode favorecer o processo de transferência de carga no sistema foto eletroquímico em questão.



**Figura 47.** Impedância Eletroquímica de FB01, FB02 e  $\text{TiO}_2$  sob iluminação de luz halogêneo a um potencial de 0V.

### 5.11.4 Caracterização Elétrica

A validação do sistema de caracterização foi realizada mediante a comparação dos parâmetros obtidos experimentalmente com os reportados pelos fabricantes das células solares estudadas no presente trabalho, no qual intitulamos de células padrão. Nos testes foi empregada uma célula solar de silício amorfo medindo cerca de  $0.2156 \text{ m}^2$  de uma calculadora da marca Elgin (figura 48).



**Figura 48.** Calculadora de Silício Amorfo da marca Elgin

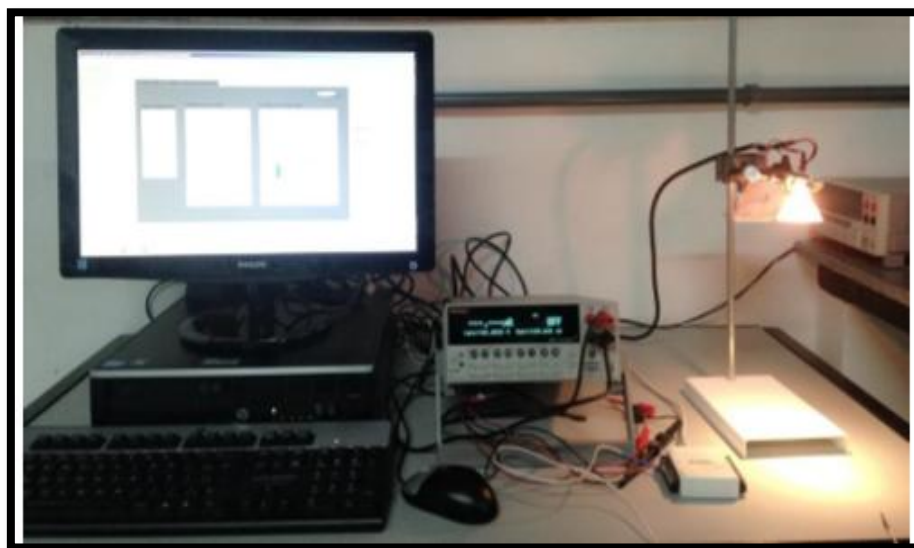
**Quadro 3.** Especificações de teste para célula solar (DATASHEET, S|Data).

<b>Condições de teste padrão: Irradiância <math>1000 \text{ W/m}^2</math>, temperatura <math>25 \text{ }^\circ\text{C}</math>, AM 1,5 Tolerância da potência 5%</b>	
Potência Nominal	$P_{\text{máx}} = \text{W}$
Tensão de Circuito Aberto	$V_{\text{ca}} = 2,0 \text{ V}$
Corrente de Curto Circuito	$I_{\text{cc}} = \text{XXX}$
Tensão na máxima potência	$V_{\text{mp}} = \text{XXX}$
Corrente na máxima potência	$I_{\text{mp}} = 6 \text{ } \mu\text{A}$

XXX= não fornecido

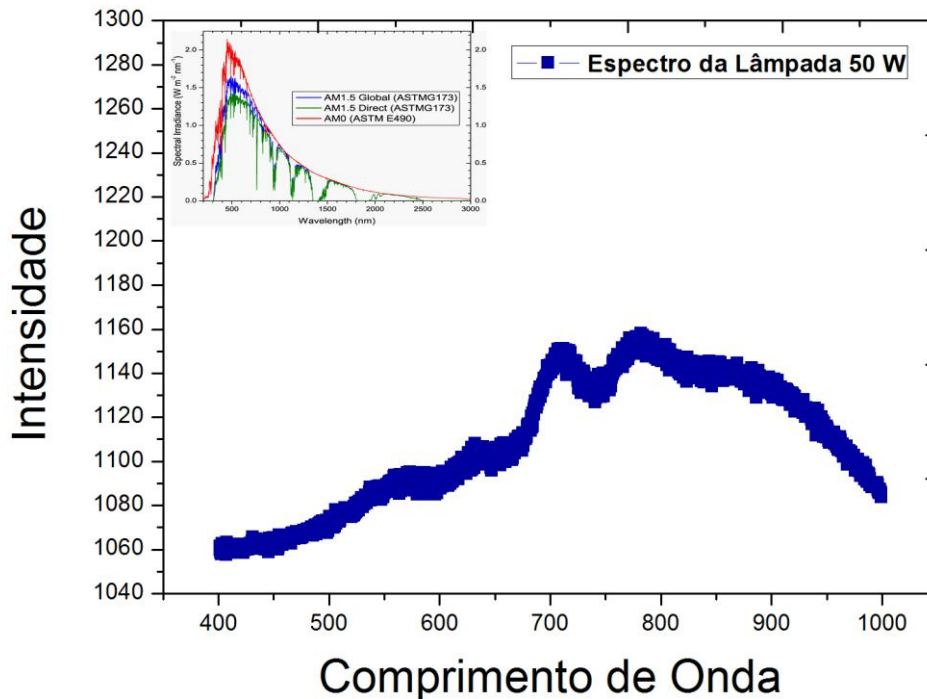
Portanto ajustamos a distância da fonte de luz (13 cm), obtendo um parâmetro fixo com relação às condições de iluminação de 200 lux, temperatura de 25°C, AM 1,5. A partir disso foram obtidas medidas no software, (Labview) demonstrando graficamente e obtendo os parâmetros de  $V_{oc}$  de 2,0 V,  $I_{sc}$  de 7  $\mu$ A,  $ff$  de 0,4 e  $n$  de 0,05 %.

Desta forma, obtendo valores próximos do especificado pelo fabricante. No subsistema de iluminação foi utilizada uma lâmpada halogêneo de 50 W, ligado a um dimer que possibilita variar a intensidade da luz. Mediante o emprego de um luxímetro foi possível fixar valor de 200 lux para acompanhar as condições de testes do fabricante. O controle da temperatura foi realizado por um termopar conectado ao sistema de aquisição de dados para leitura dos valores de temperatura na superfície onde a célula solar é acondicionada (figura 49).



**Figura 49.** Plataforma de testes

De forma a analisar a banda de emissão da lâmpada, foi realizado um estudo espectroscópico da lâmpada de halogêneo mediante o emprego de um espectrofotômetro iHR550 da Horiba. O espectro da lâmpada mostrou máximo de emissão entre 624 e 900 nm correspondentes às faixas de absorção de luz da célula solar figura (50).



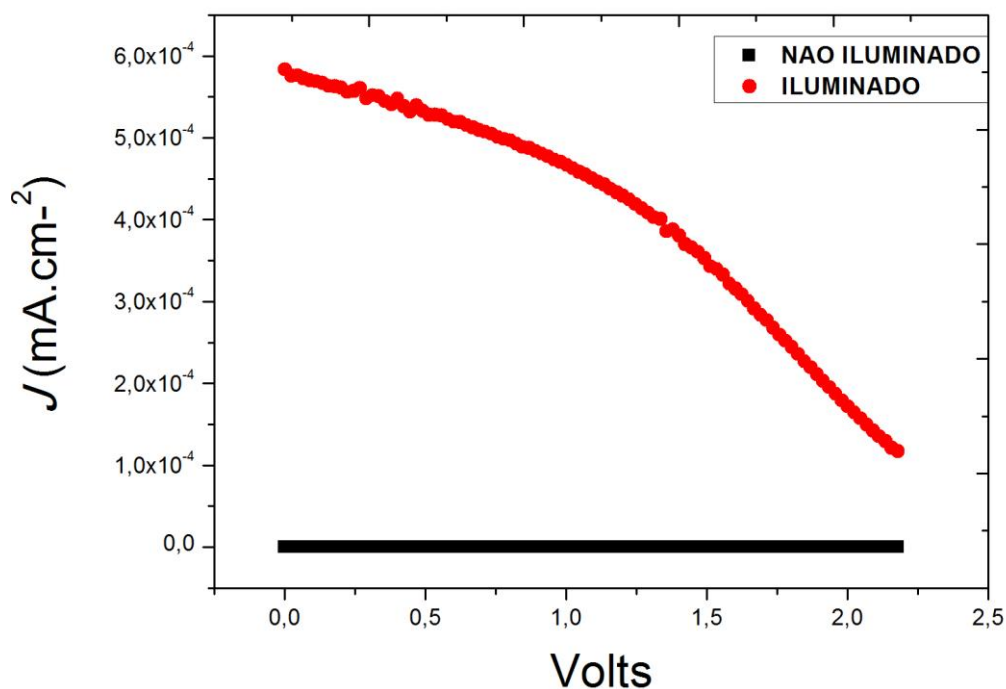
**Figura 50.** Espectro de emissão da lâmpada halogêneo de 50 W

### 5.11.5 Parâmetros Elétricos dos dispositivos

As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de 0 a 2.5 V. Através da análise da figura (51) é observado que no escuro (sem irradiação) a corrente do dispositivo é aproximadamente zero, logo não há geração de fotocorrente.

Na verdade, existe uma pequena corrente de fundo, mas não é observada devido à escala do gráfico (escala de  $10^{-9}$ ). Analisando a curva sob irradiação  $50 \text{ mW/cm}^2$  é observado que o dispositivo é capaz de gerar fotocorrente.





**Figura 51.** Curvas densidade de corrente ( $J$ ) *versus* ( $V$ ) potencial para o dispositivo padrão.

A potência gerada seria o produto destes dois valores, porém a curva  $I \times V$  não descreve um quadrado perfeito no quarto seguimento, logo temos alguns parâmetros que ditaram o desempenho das células solares. O fato de preenchimento deste dispositivo foi calculado com sendo de 0,42 % e a eficiência calculada como sendo de 2,48 % (Quadro 4).

**Quadro 4.** Parâmetros elétricos da célula de silício amorfo

Célula Solar	$I_{sc}$	$V_{oc}$	Fill Factor	$R$ (série)	$R$ (paralelo)	$P_{máx}$	$V_{mp}$	$n$
Silício Amorfo	0,000583	2,18	0,42	3.213,29	8.744,21	0,000535	1,38	2,48

Em dispositivos ideais, do ponto de vista de transporte de cargas, não existe nenhuma perda de eficiência devido à resistência. Contudo em dispositivos práticos, os

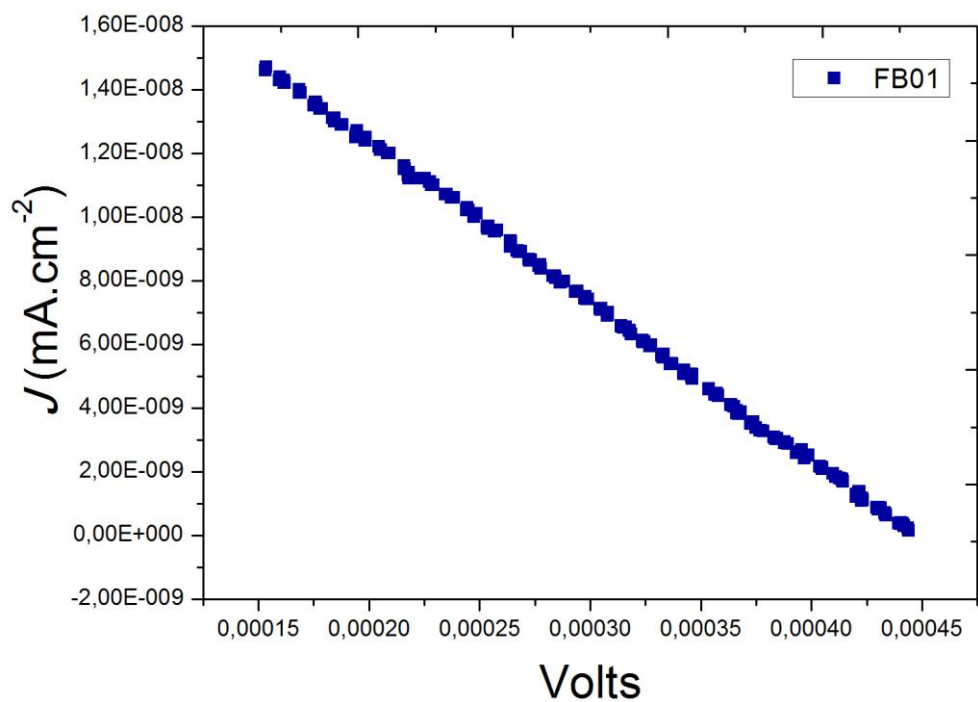
portadores de carga experimentam uma resistência ao seu movimento de um ponto a outro no dispositivo. Estas são chamadas de resistências em série e paralelo. Em um dispositivo solar ideal, a resistência em paralelo seria infinita, desta maneira não haveria outro caminho para o elétron, senão através do dispositivo. Já a resistência em série, seria zero.

Através de análises das figuras (52,53) podemos observar que existe uma queda na linha horizontal que descreve o potencial, esse comportamento é um indicativo de uma diminuição da resistência em paralelo. Ainda, a linha que descreve a corrente (vertical) está inclinada em direções maiores potenciais, isso é um indicativo de aumento da resistência em série.

Assim para avaliar a viabilidade de aplicação dos extratos estudados neste trabalho, foram montados dispositivos onde o  $\text{TiO}_2$  foi sensibilizado com FB01, FB02, e para fins comparativos foram montadas células utilizando extratos de açaí, cajuru e urucum com sensibilizadores com concentrações e efetividade na sensibilização na descrita nesta dissertação.

A figura (55) demonstra a curva de  $I \times V$  da célula solar obtida por FB01 e FB02. Portanto, a fotocorrente gerada em condição de curto circuito é muito pequena e levando em conta que a potência máxima gerada pelo dispositivo é um produto da fotocorrente e do potencial, podemos observar que a potência será muito pequena.

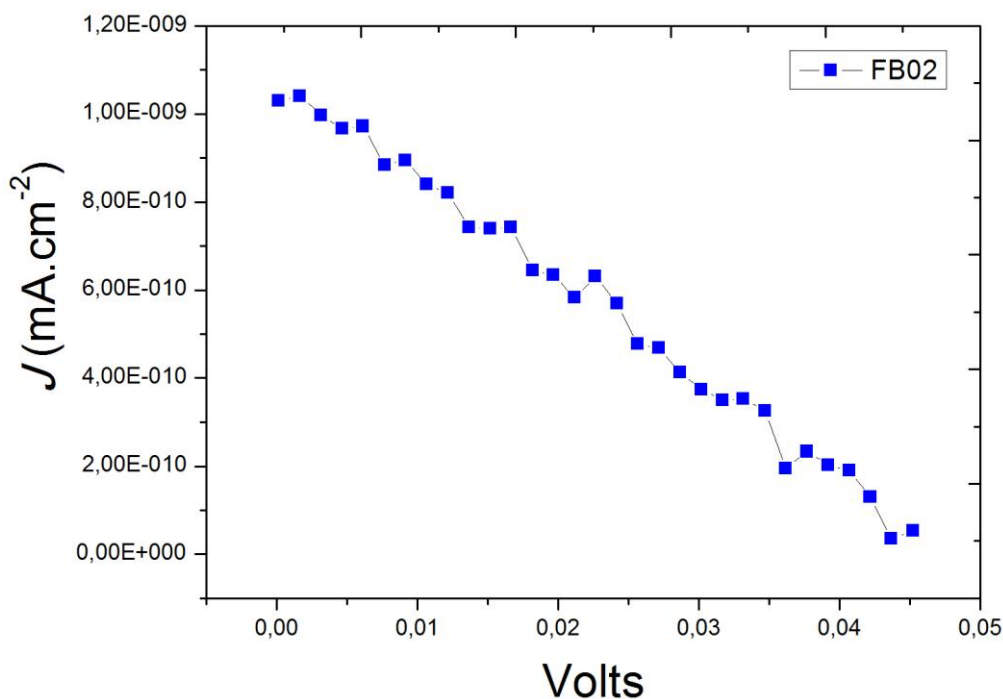
Com relação ao fator de forma, podemos analisar que o perfil do gráfico induz o comportamento fora da idealidade. A curva sugere uma alta resistência em série, desta forma, os parâmetros elétricos destes dispositivos são demonstrados no quadro 5 e 6.



**Figura 52.** Curvas densidade de corrente versus potencial para o dispositivo formando por FB01.

**Quadro 5.** Parâmetros Elétricos para FB01

Célula Solar	Área	$I_{sc}$	$V_{oc}$	Fill Factor	$R$ (série)	$R$ (paralelo)	$P_{máx}$	$V_{mp}$	$n$
<b>FB01</b>	1 $\text{cm}^2$	$4,35 \times 10^{-7}$	0,000774	0,29	2.163,28	1.478,39	$1 \times 10^{-10}$	0,00036	$4,64 \times 10^{-6}$

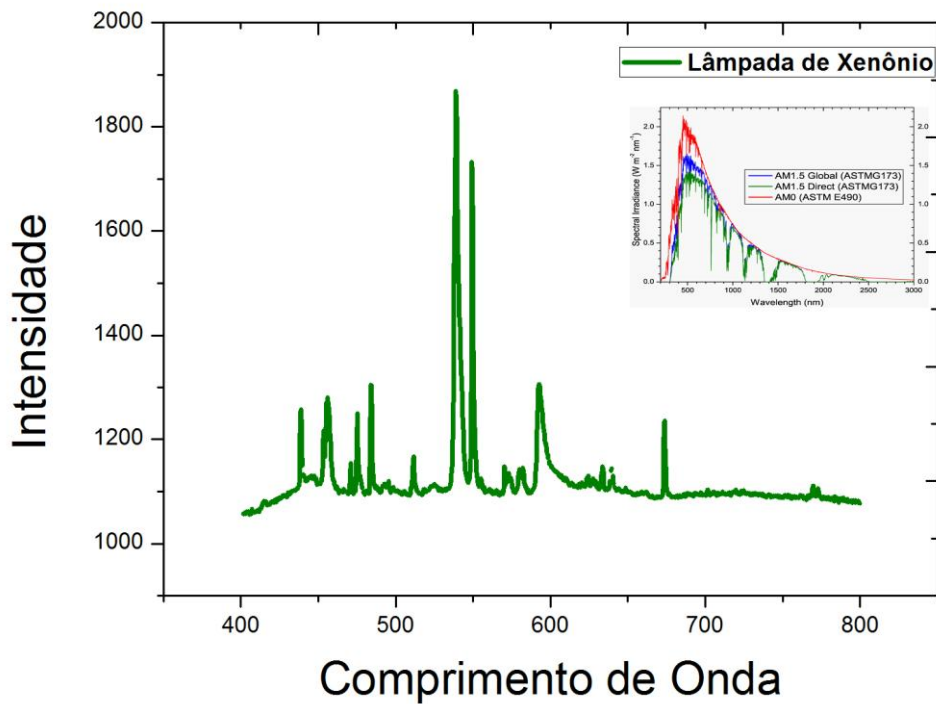


**Figura 53.** Curvas densidade de corrente versus potencial para o dispositivo formado por FB02

**Quadro 6.** Parâmetros Elétricos para FB02

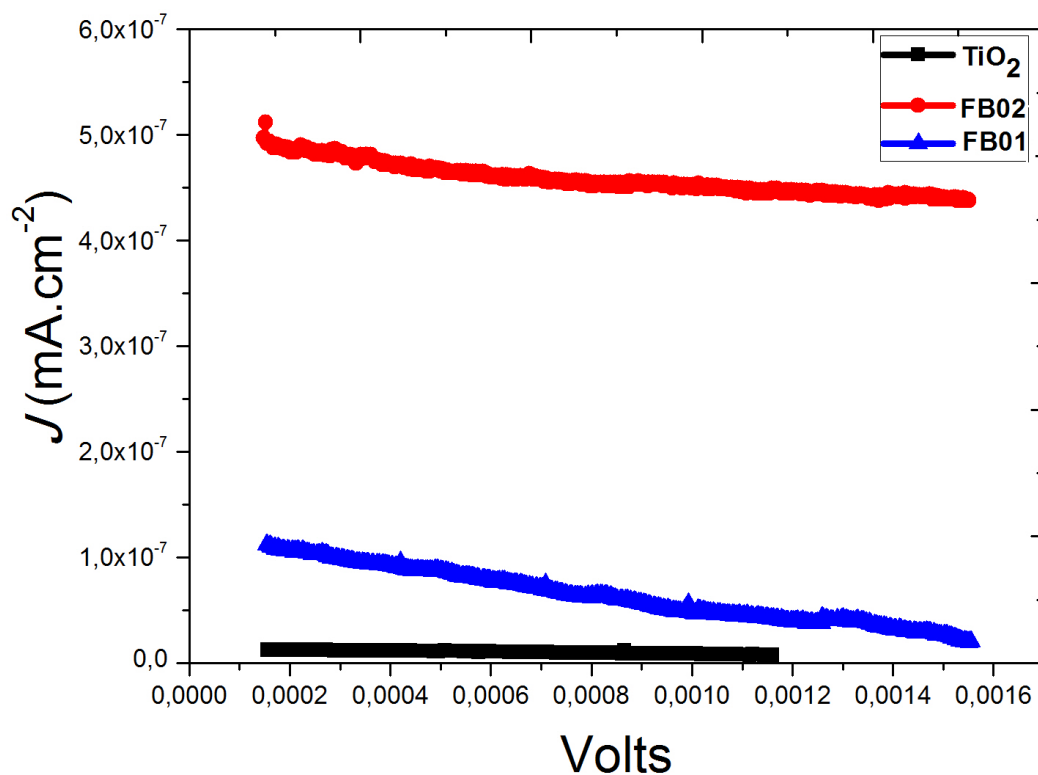
Célula Solar	Área	$I_{sc}$	$V_{oc}$	Fill Factor	$R_{(série)}$	$R_{(paralelo)}$	$P_{máx}$	$V_{mp}$	$n$
<b>FB02</b>	1 cm <sup>2</sup>	1,027x10 <sup>-9</sup>	0,045	0,30	23.056.680,96	98.898.667,88	1,43x10 <sup>-11</sup>	0,0226	6,314x10 <sup>-10</sup>

Um dos fatores que pode ser relacionado com a baixa eficiência de fotoconversão seria o sistema de iluminação. A partir disso foi providenciada a troca da lâmpada halogênea por uma lâmpada de xenônio, seu espectro de emissão pode ser analisado na figura 54.



**Figura 54.** Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio

Analisando a figura 55, podemos verificar que a mudança na fonte iluminação, gerou efeitos positivos na geração de fotocorrente, e que o FB02 possui maior valor de densidade de corrente comparados com FB01 e  $\text{TiO}_2$ , levando em conta mecanismos de interação do semicondutor, foi obtida uma análise comparativa com alguns extratos amazônicos, como pode ser observado no quadro 7.



**Figura 55.** Curva de densidade de corrente *versus* a tensão (volts) com iluminação de lâmpada de xenônio

**Quadro 7.** Parâmetros Elétricos de Extratos Amazônicos

$I_{sc}$	$V_{oc}$	$N$	$P_{max}$	$V_{mp}$	FF	Área	Extratos
$3,938 \times 10^{-5}$	0,52539	0,0084	$7,196 \times 10^{-7}$	0,161794	3.4	0.25 cm2	<b>Açaí</b>
$5,012 \times 10^{-6}$	0,00213	$5,917 \times 10^{-6}$	$5,177 \times 10^{-6}$	0,00001033	4.8	0.25 cm2	<b>Crajiru</b>
$6,975 \times 10^{-5}$	0,32091	0,0529	$4,637 \times 10^{-6}$	0,121714	20	0.25 cm2	<b>Urucum</b>
$2,184 \times 10^{-7}$	0,17414	$5,521 \times 10^{-5}$	$4,831 \times 10^{-9}$	0,068148	12	0.25 cm2	<b>FB-01</b>
$1,877 \times 10^{-5}$	0,03209	0,0017	$1,486 \times 10^{-7}$	0,016112	24	0.25 cm2	<b>FB-02</b>
0,001798	1,97987	0,0123	0,0012	1,15166	34	-----	<b>Silício Amorfo</b>

No decorrer do projeto verificamos a ampla dependência da eficiência do dispositivo com a capacidade do corante em absorver a luz, a baixa resposta do dispositivo formado com o FB01 está relacionada à estreita faixa de absorção no espectro do visível. O dispositivo elaborado com FB02 gerou uma maior eficiência de fotocorrente em comparação com o FB01, fato este possivelmente associado a mecanismos enfáticos de absorção de energia.

Aspectos energéticos são intrínsecos para formação de dispositivos ditos eficientes, desta forma, as diferenças de estado de energia LUMO e HOMO para o extrato, deve ser maior que energia do fundo de condução do  $\text{TiO}_2$ , permitindo a transferência dos elétrons excitados, ou seja, deve haver um alinhamento dos níveis energéticos de modo a favorecer processos de transferência de elétrons no sistema.

Outro fato que pode ser indagado é a falta de grupos de ancoragem, que afeta negativamente a geração de fotocorrente, visto que sua adsorção à superfície do  $\text{TiO}_2$  ocorre através de interações intermoleculares. A falta deste grupo na molécula proporciona a falta de ligação e isso gera uma ineficiência no processo de fotoinjeção de elétrons pelo sensibilizador no semicondutor.

## 6. CONCLUSÃO

Com o referido estudo foi possível constatar a potencialidade dos extratos amazônicos na fotossensibilização de células solares (DSSC), mais precisamente os extratos FB01 e FB02.

Portanto pelo método sol-gel foi obtido nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com sua fase alotrópica anatase, o ideal para obtenção de sistemas fotovoltaicos, com tamanho de partícula de cerca de 20 nm. O processo de síntese de nanotubos ocorreu com êxito, porém a grande desvantagem do método utilizado, foi a falta de aparato técnico para a possível mobilidade da camada de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Através dos estudos de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de infravermelho foi possível determinar que o material sintetizado é o dióxido de titânio nanoparticulado.

Aspectos óticos dos extratos foram determinados por UV, observou-se o comportamento dos extratos no comprimento de onda do visível, o extrato de FB02 possui uma região próxima de 370 nm, já o FB01 possui uma região de absorção em 250 nm. Como foi proposta na dissertação, essa região pode ser característica de flavonoides, que corrobora a hipótese que o extrato em questão possuir uma alta concentração de taninos como comprovado em teste fitoquímico. Teste de estabilidade térmica por meio de análise termogravimétrica (TG) evidenciaram uma relativa estabilidade em atmosfera não oxidativa. Por meio de espectrometria de infravermelho determinou-se grupos funcionais vibracionais característicos de metabolitos secundários (taninos), nos extratos de FB01 e FB02.

A modificação do eletrólito líquido para o eletrólito polimérico garantiu ao nosso sistema uma maior estabilidade funcional, que será investigada nos demais projetos. E



foi possível concluir que as amostras A9 e A9. 1 demonstraram maior valor de condutância.

Pelo estudo preliminar de fotodegradação foi possível observar uma possível estabilidade de fotocorrente em 2 horas de aplicação de UV. Com o estudo eletroquímico de maneira geral foi possível determinar um perfil voltamétrico do eletrofotocativo (ITO|TiO<sub>2</sub>|extratos) onde o eletrodo com a composição de FB02 possuiu um maior valor de corrente tanto no eletrólito de ferricianeto|ferrocianeto de potássio, quanto nos dados de voltametria cíclica obtidos utilizando o eletrólito de Na|I.

Com relação aos dados obtidos por espectroscopia de impedância evidenciou que o referido eletrodo possui uma boa propriedade capacitiva em relação aos demais eletrodos testados.

No estágio final do projeto foi possível obter dispositivos otimizados, onde para FB01 temos os seguintes parâmetros elétricos:  $I_{sc}$ :  $2,184 \times 10^{-7}$ ,  $V_{oc}$ : 0,17414,  $n$ :  $5,521 \times 10^{-5}$ ,  $P_{máx}$ :  $4,831 \times 10^{-9}$ ,  $V_{mp}$ : 0,068148,  $ff$ : 12. E para o FB02, temos:  $I_{sc}$ :  $1,877 \times 10^{-5}$ ,  $V_{oc}$ : 0,03209,  $n$ : 0,0017,  $P_{máx}$ :  $1,486 \times 10^{-7}$ ,  $V_{mp}$ : 0,016112,  $ff$ : 24.

Portanto a partir do desenvolvimento deste projeto foi possível concluir que o dispositivo formado pela composição de FB02, possui maior potencialidade na fabricação de dispositivos semicondutores nanoestruturados para geração de energia.

## 7. REFERÊNCIAS

ABE, L. T.; DA MOTA, R. V.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Compostos fenólicos e capacidade antioxidante de cultivares de uvas *Vitis labrusca* L. e *Vitis vinifera* L. *Ciência e Tecnologia*. Campinas, 27(2): 394-400, abr.-jun. 2007.

AGNALDO, J.S; *et al.* Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v. 28, n. 1, p. 77 – 84.2006.

ALBARICI, T. R.; PESSOA, J.D.C.; FORIN, M.R. Efeito das variações de pH e temperatura sobre as antocianinas na polpa de açaí - Estudos espectrofotométricos e cromatográficos. *Comunicado Técnico 78*. ISSN 1517-4786. Novembro, 2006. São Carlos, SP.

BAILONI, M. A.; BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. Preparação e estabilidade do extrato antociânico das folhas da *Acalipha hispida*. *Ciência Tecnologia. Alimentos.*, n. 1, vol.18, p17-18, 1998.

BARBÉ, C.J; ARENDSE,F; COTE, P; JIROUSEK,M;LENZMANN,F; SHKLOVER,V; GRATZEL,M. Nanocrytalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Ceramic Society*. Lausanne v.80 n.12 p3175-3171, 1997.

BARCZAK. A.B.K Aclated anthocyanins as stable, natural food colorants-a review. *Polish journal of food and nutrition sciences*. Vol.14. 2005.

BARROSO, G.F. Protocolo para análise de clorofila *a* e feopigmentos pelo método fluorímetro TD-70. Programa Brasileiro de Intercâmbio em Manicuntura. 1998.

BISQUERT, J. Células solares de titânio nanoestructurado sensitivizado: alternativas para la generaci3n fotovoltaica. Castell3: Universitat Jaume I - Departament de Ci3ncies Experimentals. 2002.

BENEDETTI, J.E. Preparação, caracterização e aplicação de eletrólito polimérico gel em células solares TiO<sub>2</sub>|Corante. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2010.

BETTIGNIES, R. D. Accelerated lifetime measurements of P3HT: PCBM solar cells. *Synthetic Metals*. 156 510–513. 2006.

BRITO, R.C. Estudo e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. 2013.

CASTAÑEDA, O, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M.L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E.; RODRÍGUZ, J.A.; GALÁN-VIDAL, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*. v. 113, p. 859–871, 2009.

CALAO, P. *et al.* Caracterização Físico-química, Composição e Capacidade Antioxidante do Óleo Essencial de *Myrcia amazonica* DC. (Myrtaceae), 2014. 55 pg. Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais. Área de concentração: Estudos e Manejos dos Ecossistemas Amazônicos - Programa de PósGraduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará. UFOPA, Santarém, 2014.

COSTA, S.V. Construção de células solares sensibilizadas por corante a partir de nanoestruturas de ZnO obtidas por método hidrotermal. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do ABC. Programa de Pós-graduação em Energia. Santo André. 2011.

DERRINGTON, I; *et al.* Solar Energy. University of Washington. 2009.

DILMA, J. *et al.* Componentes volátiles y actividad antibacteriana del vástago de *Myrcia splendens* (Sw.) DC. *Revista Fac. Farm.* 2012.

EBERHARDT, D. Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2005.

EBERHARDT, D. *et al.* Desenvolvimento de um sistema completo para caracterização de células solares, In: I Congresso Brasileiro de Energia Solar. Fortaleza. 2007.

FALCÃO, V. D. Fabricação de células solares de CdS/CdTe. Dissertação de mestrado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2005.

FRAGA, T.M. Produção de nanotubos de TiO<sub>2</sub> visando sua aplicação em células solares. Universidade de São Paulo. 2012

FREITAS, R.G. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Ionic Liquid for Water Splitting. *Electrochimica Acta* 136. 404–411. 2014

GONG, J. LIANG, J. SUMATHY K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 5848–5860.2012.

GONÇALVES, A. S. Células solares de ZnO:Ga nanocristalino sensibilizado por corante. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara. 2008.

HAGBERG, D. Synthesis of organic chromophores for dye-sensitized solar cells. Tese de Doutorado. Royal Institute of Technology Stockholm. 2009.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*. Lausanne v.33. n.5 p. 269-277, 2000.

HANZL, E.R. Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactantes. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 2009.

HAO, S, *et al.* Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. Institute of Materials Physical Chemistry, Huaqiao University, Quanzhou, Fujian 362021, China. *Solar Energy* 80 209–214. 2006.

HENDRY, G.A.F. *et al.* Stress indicators: chlorophylls and carotenoids. In: HENDRY, G.A.F. *et al.* *Methods in comparative plant ecology*. London Chapman. 1993

HOLST, B.K *et al.* Myrtaceae. Flora of the Venezuelan Guayana. Sant Louis: Missouri Botanical Garden Press. 2003.

HUSSIEN, H.A.R.A. *et al.* Synthesis of titanium dioxide nanofiber and nanotube using different chemical method. *International Journal for light and electron optics*. 2016

KIM, H. J. *et al.* Natural Dye Extracted from Rhododendron Species Flowers as a Photosensitizer in Dye Sensitized Solar Cell. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8. 6734 – 6743. 2013.

KHACHIK, F.S. *et al.* Identification, quantification, and relative concentrations of carotenoids and their metabolites in human milk and serum. *Anal Chem.* 1997.

ISLAM, A; SUGIHARA.H; ARAKAWA, H. Molecular Design of Ruthenium (II) Polypyridyl Photosensitizers for Efficient Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* Japão, v.158,p 131-138.2003.

LEITE, M.M Síntese e caracterização de diferentes óxidos de titânio por meio de rotas verdes. *Dissertação (Mestrado).* Universidade de São Paulo. 2012.

MAMANI, J. B. Estrutura e Propriedade de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel. *Tese (Doutorado).* Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009.

MAMBRINI, G.P. Síntese de nanocristais coloidais de TiO<sub>2</sub> via método solvotermal. *Tese (Doutorado).* Universidade Federal de São Carlos. 2008.

MORALES, O. M. Construção e Caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe. *Dissertação (Mestrado).* Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira. 2011.

MARCOLINO, J. Desenvolvimento de Células Solares com Campo Retrodifusor Formado por Pasta de Alumínio e Difusão em Forno de Esteira. *Dissertação.* Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre. 2011.

MENEZES, A.R. Espectroscopia de Impedância aplicada em Heterojunções para Células Solares Fotovoltaicas. *Dissertação (Mestrado).* Universidade Federal de Ouro Preto. 2011.

MIKHAILOV, M.M *et al.* Optical properties and radiation stability of submicro-and nonopoweders titanium measured in situ. *Radiation Physics and Chemistry.* Vol.131. 2016.

MUNIZ, E.C. Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO<sub>2</sub>. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 2011.

NARAYAN. M.R. Review: Dye solar cells based on natural photosensitizer. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 208– 215. 2012.

NEVES.S.*et al.* Development of a bigradable polymer electrolyte for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 2006.

NEVES.S.*et al.* Mixed solid device based on conducting polymer composite and polymer electrolyte. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2004.

NOGUEIRA, A.F. Célula Solar de Gratzel. 2001. (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

NUNEZ, C.A. *et al.* Validação de método analítico para determinação do teor de taninos em mel rosado. *Revista Brasileira de Farmácia*. 2009.

NUNZI, J.M. Organic photovoltaic materials and devices. *C. R. Physique* 3. 2002.

OLIVEIRA. H. G. Tratamento de efluentes por energia solar: Fotocatálise Heterogênea Eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO<sub>2</sub> nanocristalino e células solares. Universidade de Campinas. 2008.

OLIVEIRA. E.F. Estrutura eletrônica de derivados de poli (3-Hexiltiofeno) para aplicações em camada ativas de células solares orgânicas. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. 2013.

PADOVAN, A, *et al.* The evolution of foliar terpene diversity in Myrtaceae. Received: 4 February 2013 / Accepted: 7 October 2013 / Published online: 13 October 2013. *Phytochem*. 13:695–716. Revista 2014.

PATROCÍNIO, A. O. T; IHA, N. Y. M. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil Em Busca da

Sustentabilidade: Células Solares Sensibilizadas Por Extratos Naturais. Química Nova. Vol. 33, N<sup>o</sup>. 3, 574-578, 2010.

PEREIRA E. B; Fernando Ramos Martins; Samuel Luna de Abreu e Ricardo Rütther. Atlas Brasileiro de Energia Solar. São José dos Campos: INPE, 2006.

PISO, M, A. The Seed-dispersers and fruit syndromes of myrtaceae in the brazilian atlantic forest. In: LEVEY, D.J; SILVA, W.R.; GALETTI, M. Seed dispersal and frugivory: Ecology, Evolution and Conservation. CAB International. 2002.

PINHO, C D.L. Sistema de Caracterização de Elétrica para Célula Solar. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Amazonas – UFAM. 2016.

POLO. A. S. Metal Complex Sensitizers in dye-sensitized Solar Cells. Coordination Chemistry Reviews. 248. 343–1361. 2004.

ROMANO, M.R. Análise de crescimento, produção de biomassa, fotossíntese e biossíntese de aminoácidos em plantas transgênicas de tabaco. Dissertação de Mestrado em Ciências. USP. 2001.

ROSA. A.P.P. Síntese e caracterização de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO<sub>2</sub> para aplicação em fotoeletrocatalise. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande. 2012.

SANTOS E.B. Sistemas químicos nanoestruturados: nanopartículas caroço-casca em suporte poroso funcional e filmes finos alternados de óxidos semicondutores (TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. 2011.

SANKAT, C. K.; BASANTA, A.; MAHARAJ, V. Light mediated red colour degradation of the pomegranate (Syzygium malaccense) in refrigerated storage. Postharvest Biology and Technology, v. 18, p. 253–257, 2000.

SATHYAMOORTHY, R. *et al* . Photoelectrical properties of crystalline titanium dioxide thin films after thermo-annealing. Crystal Research and Technology, v. 42, p. 498–503. (2007).

SCHIOZER, A. L.; BARATA, L.E.S. Estabilidade de Corante e Pigmentos de origem vegetal. *Revista Fitos*. 2007.

SEMBA, R.B. DAGNELIE, G. Are lutein and zeaxanthin conditionally essential nutrients for eye health. *Med Hypotheses*. 2003.

SHOCKLEY, W.; QUEISSE, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*. Vol.32. 1961.

SINGH, S.P *et al.* Sharma, Ashraful Islamc and Liyuan Hanc. Efficient thiocyanate-free sensitizer: a viable alternative to N719 dye for dye-sensitized solar cells† Received 23rd February 2012. *The Royal Society of Chemistry 2012 Dalton Trans.*, 2012, 41, 7604–7608. 2012

STREIT, N.M, *et al.* As Clorofilas. *Ciência Rural*. Santa Maria, v.35, n.3, p.748-755, mai-jun, 2005.

SILVA, S.S; *et al.* Nanocompósito semicondutores ZnO|TiO<sub>2</sub> Teste fotocatalítico. *Química Nova*. Volume 33. 85-89, 2010.

SILVA, V.P.R. *et al.* Polymers with ionic conductivity: fundamental challenges and technological potential. *Polímeros*. Vol.15. São Carlos. 2005.

SUGIMOTO, T; ZHOU, X; MURAMATSU, A. Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method. Formation process and size control. Institute of Multidisciplinary. Research for Advanced Materials. Tohoku University. *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 43–52. 2002.

SOBRAL, M; HENRIQUES, A.T. Óleos voláteis de espécies de *Myrcia* nativas do Rio Grande do Sul. *Química Nova*. 2004.

TAIZ, L. *et al.* *Fisiologia Vegetal*. Porto Alegre. 2004.

TSUNG, H.T., *et al.* Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by using Graphene-TiO<sub>2</sub> Composites as Photoelectrochemical Working Electrode. *Electroanalysis and Bioelectrochemistry Lab, Department of Chemical Engineering and Biotechnology,*



National Taipei University of Technology, No.1, Section 3, Chung-Hsiao East Road, Taipei 106, Taiwan (ROC). *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6. 2011.

WEHR, G. Otimização e desenvolvimento de células solares industriais em substrato de silício multicristalino. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2008.

VERZA, S.G. Avaliação das variáveis analíticas do método de folin-ciocalteu para determinação do teor de taninos totais utilizando como modelo o extrato aquoso de folhas de *Psidium guajava* L. *Química Nova*. Vol. 3. 2007.

ZHANG, Z.; PANG, X.; XUEWU, D.; JI, Z.; JIANG, Y. Role of peroxidase in Anthocyanin degradation in litchi fruit pericarp. *Food Chemistry*, v. 90, p. 47–52, 2005.

ZHOU, H. *et al.* Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 219.188–194. 2011.

ZOGHBI M. G. B. *et al.* Essential oils from three *Myrcia* species. *Flavour And Fragrance Journal* *Flavour Fragr. J.* 2003; 18: 421– 424. Published online in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)). DOI: 10.1002/ffj.1242. Essential oils from three *Myrcia* species.