

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS-UFAM
FACULDADE DE TECNOLOGIA- FT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

FAGNALDO BRAGA PONTES

CÉLULAS SOLARES DE TiO_2 SENSIBILIZADAS POR
CORANTES AMAZÔNICOS

MANAUS

2019

FAGNALDO BRAGA PONTES

CÉLULAS SOLARES DE TiO_2 SENSIBILIZADAS POR
CORANTES AMAZÔNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, na Faculdade de Tecnologia como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com habilitação em Eletroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos

MANAUS

2019

Ficha Catalográfica

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

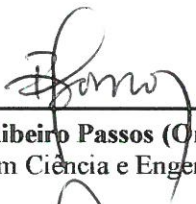
P814c Pontes, Fagnaldo Braga
Células solares deTiO2 sensibilizadas por corantes amazônicos /
Fagnaldo Braga Pontes . 2019
74 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Raimundo Ribeiro Passos
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

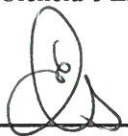
1. Célula solar sensibilizada por corante (CSSC). 2. corante
natural amazônico. 3. Myrcia sylvatica. 4. Byrsonima duckeana. 5.
Scutellaria purpurascens. I. Passos, Raimundo Ribeiro. II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado do aluno **FAGNALDO BRAGA PONTES**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 28 de fevereiro de 2019.

Às 09:00h do dia 28 de fevereiro de 2019 no Auditório do Departamento de Química, no Setor Norte do Campus Universitário da Universidade Federal do Amazonas - UFAM, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **FAGNALDO BRAGA PONTES**, intitulada "*Células solares de TiO_2 sensibilizados por corantes amazônicos*", como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Emerson da Costa Rios (UFAM) e Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka (UFAM). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito APROVADO (aprovado/não-aprovado).
Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 28 de fevereiro de 2019.



Prof. Dr. Raimundo Ribeiro Passos (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Emerson da Costa Rios
Universidade Federal do Amazonas - UFAM



Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

*Com gratidão e amor, DEDICO este
trabalho aos meus pais Francisco e
Lindomar pelos exemplos de vidas
que me dão.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pois sem ele e sem o fortalecimento diário nada poderia fazer nesta vida. Nas noites mais difíceis Deus acalmou meu coração e soprou a renovação que se precisa na vida;

As pessoas mais importantes de minha vida, que além de torcerem e orarem por mim, não economizaram esforços e muito menos que eu me sentisse só, meus pais, meus grandes incentivos na vida, as quais fazem de minha vida valer cada segundo, com toda gratidão, meu pai Francisco e minha mãe Lindomar;

Aos meus irmãos que sempre me dão as mãos, Francisco, Fagner, Fabíola, Fabrícia e Kelly. Minha luta fica mais possível de vencer quando tenho tantas pessoas que se importam comigo. E é claro, aos seus maridos e aos meus sobrinhos que sempre compartilharam momentos maravilhosos;

Sou imensamente grato a meu orientador prof. Dr. Raimundo Passos pela orientação valiosa e pelos ensinamentos durante esses 2 anos, muito obrigado professor. E também agradeço ao prof. Dr. Adriano Rabelo pelo treinamento e esclarecimentos sobre todo o trabalho desenvolvido;

Agradeço a banca por ter aceitado o convite de contribuir com este trabalho, prof. Dr. Leandro Pocrifka e prof. Dr. Emerson Rios;

À todos do Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN) que compartilharam o conhecimento e dificuldades durante esses 2 anos, obrigado Jéssica, Ernane, Magno, João, Larissa, Marinaldo, Emilly, Raquel, Ananias, Ruandra, Nildo, Brenner e Aluísio. Ao Laboratório de Bioeletroquímica e Eletroanalítica (LaBEL) em nome do prof. Dr. Walter Britto que dispuseram o local para as análises fotoeletroquímicas, e aproveito para agradecer em especial aos alunos (as) Oneide, Moisés e Jéssica pela atenção concedida;

Aos meus amigos de Itacoatiara, que além da grande amizade, fizeram as coletas das amostras comigo, meu grande irmão Joel Pedro e aos amigos Mateus Sá, Edilanê Mendes, Orivaldo Júnior e Rubber Rodrigues;

E não posso deixar de agradecer a todos os laboratórios do bloco da química, assim como de todos os funcionários da limpeza pela possibilidade de um trabalho com melhores condições.

“Só se pode alcançar um grande êxito
quando nos mantemos fiéis a nós mesmos”.

Friedrich Nietzsche

“Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade
através de muito trabalho”.

Clarice Lispector

“No meio da dificuldade
encontra-se a oportunidade”.

Albert Einstein

“Matar o sonho é matarmo-nos. É mutilar nossa alma
O sonho é o que temos de realmente nosso, de
Impenetravelmente e
Inexpugnavelmente nosso”.

Fernando Pessoa

RESUMO

O aproveitamento da energia solar através de dispositivos fotovoltaicos é uma das alternativas mais promissoras para o uso de energia renovável na produção de eletricidade em larga escala, embora o custo destes sistemas ainda seja alto. Entre eles encontra-se a célula solar sensibilizada por corante (CSSC). Um dos fatores que podem baratear o custo desse dispositivo é a utilização de um sensibilizador natural. Assim, este trabalho buscou estudar alguns corantes naturais amazônicos como sensibilizadores para célula solar de TiO_2 do tipo CSSC. Para tanto, foram extraídos corantes das cascas das espécies de árvores amazônicas *Myrcia sylvatica* e *Byrsonima duckeana*, e de folhas de *Scutellaria purpurascens*. Estes corantes foram utilizados como sensibilizadores de filmes de TiO_2 feitos por *doctor blade*. Utilizou-se a espectroscopia de absorção ultravioleta visível (UV-vis) e infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) para caracterizar o corante para a CSSC. A presença de grupos funcionais que podem absorver luz e injetar elétrons na banda de condução do TiO_2 foi confirmada, revelando o possível uso em CSSC. A eficiência, em condições padrão solar AM 1.5 com potência de 100 mW.cm^{-2} , das melhores CSSC utilizando os corantes *M. sylvatica*, *B. duckeana*, e *S. purpurascens* foram 0,08%, 0,1% e 0,05%, respectivamente. Quando comparado com aplicação do corante sintético N3 é sugestivo que os corantes naturais utilizados apresentam problemas com recombinações que podem estar relacionados com a natureza química dos compostos, visto que uma elevada presença de grupos carboxílicos e hidroxílicos impedem a regeneração do corante. Mas pelo resultado obtido pelo N3 inferior da literatura, as CSSCs a base desses corantes naturais ainda pode ser melhorada utilizando, por exemplo, uma camada bloqueadora para diminuir a recombinação de cargas.

Palavras-chaves: Célula solar sensibilizada por corante (CSSC); corante natural amazônico; *Myrcia sylvatica*; *Byrsonima duckeana*; *Scutellaria purpurascens*.

ABSTRACT

The use of solar energy through photovoltaic devices is one of the most promising alternatives for the use of renewable energy in the production of large-scale electricity. Among the most attractive photovoltaic devices for this purpose is the Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). One of the factors that can lower the cost of the device is the use of a natural sensitizer. This work has the interest of studying amazon natural dyes as sensitizer for solar cell of TiO_2 . Dyes were extracted from bark of Amazonian tree species *Myrcia sylvatica* and *Byrsonima duckeana*, and from leaves of *Scutellaria purpurascens*. These dyes were used as sensitized TiO_2 films made by doctor blade. Visible ultraviolet (UV-vis) and infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) were used to characterize the dye for DSSC. The presence of functional groups that can absorb light and inject electrons in the conduction band of TiO_2 was confirmed, revealing the possible use in DSSC. The efficiency, under AM 1.5 conditions, of the best DSSC using the dyes *M. sylvatica*, *B. duckeana*, and *S. purpurascens* were 0.08%, 0.1% and 0.05%, respectively. When compared with the application of the N3 dye it is suggested that the natural dyes used present problems of recombination which may be related to the chemical nature of the compounds, since a high presence of carboxylic and hydroxyl groups prevents dye regeneration. But by the result obtained by the lower N3 of the literature, DSSC the base of these natural dyes can still be improved using, for example, a blocking layer to decrease the recombination of charges.

Keywords: Dye-sensitized solar cell (DSSC); natural dye amazonian; *Myrcia sylvatica*; *Byrsonima duckeana*; *Scutellaria purpurascens*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Crescimento médio anual da capacidade energética das cinco principais fontes de energias renováveis no mundo, de 2012 a 2016. (Devido os impactos ao meio aquífero pelas hidrelétricas, elas não aparecem na análise)	20
Figura 2 - As gerações das células solares	21
Figura 3 - Princípio de funcionamento de CSSC	25
Figura 4 - Polimorfismos do TiO_2 . (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookite	28
Figura 5 - Estrutura química do corante a base de rutênio N3.....	29
Figura 6 - Modelo de molécula orgânica como sensibilizador para CSSC, em que (Do) é um grupo doador de elétrons, (Acc) grupo aceitador elétrons e ancorado ao TiO_2	29
Figura 7 - Estrutura esquelética básica de flavonoides e suas classes	31
Figura 8 - Ligação química da molécula básica de antocianina com a partícula de TiO_2	32
Figura 9 - Principais compostos que constituem a <i>Myrcia sylvatica</i>	35
Figura 10 - Principais compostos que constituem a <i>Byrsonima duckeana</i>	36
Figura 11 – Curva de J-V característica de CSSC (curva vermelha círculos preenchidos). O FF corresponde à região sombreada. A curva azul (círculos abertos) mostra a potência em função da voltagem.....	37
Figura 12 - Limpeza do substrato de FTO	43
Figura 13 -Preparação do filme por doctor blade antes da sinterização	44
Figura 14 - Imagens do processo de construção das células. a) colocação da presilha para manter prensado o oring de viton entre o TiO_2 e contraeletrodo de platina com auxílio de um alicate de pressão. b) vista frontal da célula com o oring transpassado pelas duas agulhas e prensado entre os dois eletrodos, uma agulha injeção de eletrólito e outra para retirada de bolha de ar e reservatório para derramamento do eletrólito. c) vista lateral da célula montada após a retirada das agulhas, parte superior: vidro/FTO/ TiO_2 , central: oring de viton com o eletrólito e inferior: vidro/FTO/Pt. d) comparação dimensional do dispositivo com uma moeda nacional de dez centavos.....	45
Figura 15 - Imagem do arranjo para medição das curvas J-V.....	46
Figura 16 - Filme de <i>Myrcia sylvatica</i> antes e depois da exposição ao vapor de amônia.....	50

Figura 17- Variação de cores em função do pH das folhas de <i>Scutellaria purpurascens</i>	51
Figura 18- Espectro de absorção do corante aquoso de <i>Myrcia sylvatica</i>	52
Figura 19 - Espectro de absorção UV-vis do extrato etanólico de <i>Byrsonima duckeana</i>	53
Figura 20- Espectro de absorção UV-vis do extrato etanólico de <i>Scutellaria purpurascens</i>	54
Figura 21 - Espectros de IV-TF do corante aquoso de <i>Myrcia sylvatica</i> antes e depois da exposição a NH_3	55
Figura 22 - Espectro de IV-TF do corante etanólico de <i>Byrsonima duckeana</i>	56
Figura 23 - Espectro de IV-TF do corante etanólico de <i>Scutellaria purpurascens</i>	57
Figura 24 - Seção transversal do filme de TiO_2 obtido por <i>doctor blade</i>	596
Figura 25 - Curvas de J-V (A) e potência versus potencial (B) da CSSC utilizando o corante <i>Myrcia sylvatica</i> em função do tempo de sensibilização	59
Figura 25 - Curvas de J-V e potência versus potencial das CSSC utilizando o corante <i>Byrsonima duckeana</i>	61
Figura 26 - Curvas de J-V e potência versus potencial das CSSC utilizando o corante <i>Scutellaria purpurascens</i>	61

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
Capítulo 1.....	13
1.1 Caracterização geral do problema	14
1.1.1 Objetivo geral	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
1.2 Revisão bibliográfica	18
1.2.1 Energias renováveis	18
1.2.2. Desenvolvimento das Células solares.....	20
1.2.2.1. Primeira geração.....	20
1.2.2.2 Segunda geração.....	21
1.2.2.3 Terceira geração.....	22
1.2.2 Célula Solar Sensibilizada por Corante (CSSC).....	23
1.2.3 Filme de óxido semicondutor	25
1.2.4 Corante fotosensibilizador.....	27
1.2.5 Corantes Naturais como fotossensibilizador em CSSC.....	29
1.2.6 <i>Myrcia sylvatica</i> , <i>Byrsonima duckeana</i> e <i>Scutellaria purpurascens</i>	32
1.2.7 Métodos básicos de caracterização de CSSC.....	34
1.2.7.1 Potencial de circuito aberto (V_{oc}).....	35
1.2.7.2. Densidade da fotocorrente de curto-circuito (J_{sc}).....	36
1.2.7.3. Fator de preenchimento (ff).	36
1.2.7.4. Eficiência de conversão de energia solar para energia elétrica (η)....	37
EXPERIMENTAL	38
Capítulo 2.....	38
2.1 Aquisição dos Corantes	39
2.2 Caracterização dos corantes naturais.....	39
2.2.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	40
2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TR)	40
2.3 Preparação dos filmes	40
2.3.1 Limpeza dos substratos de FTO	40
2.3.2 Preparação do fotoeletrodo corante/ TiO_2 /FTO	41
2.4. Construção dos Dispositivos Fotovoltaicos.....	42
2.5 Avaliação do Desempenho	44
2.6 Estudo da agregação de moléculas dos fotosenbilizadores	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO	46

Capítulo 3.....	46
3.1 Análise preliminar dos corantes.....	47
3.2 Análise de Espectofotometria UV-vis dos corantes.....	48
3.2 Espectros de IV-TF dos corantes	52
3.3 Curvas de J-V da CSSC de <i>Myrcia sylvatica</i>	55
3.4 Curvas de J-V da CSSC de <i>Byrsonima duckeana</i>.....	57
3.5 Curvas de J-V da CSSC de <i>Scutellaria purpurascens</i>	59
3.6 Análise dos parâmetros elétricos dos três corantes naturais	61
CONCLUSÃO.....	64
Capítulo 4.....	64
REFERÊNCIAS.....	66



INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1.1 Caracterização geral do problema

A energia é fundamental para a sociedade, pois é utilizada em praticamente todos os seus segmentos. E com o passar dos anos, o consumo de energia elétrica e combustíveis cresceu bruscamente, resultando em modificações nos padrões de oferta e demanda de energia. Esse fato pode ser compreendido devido a uma série de fatores, tais como: constante crescimento populacional global (com 7,3 bilhões em 2015 e previsão de 8,5 bilhões em 2030), mudanças do estilo de vida, padrões de consumo energéticos, desenvolvimento econômico e o avanço tecnológico (MELOROSE; PERROY; CAREAS, 2015; PUROHIT; PUROHIT, 2017). No Brasil, por exemplo, a previsão é que até 2024 a população terá o dobro do padrão de consumo energético de 2014, e a produção primária de energia precisará seguir a mesma proporção (BRASIL, 2015). Logo, há um grande desafio em manter o fornecimento de energia à sociedade de maneira economicamente viável, assim como minimizar o impacto ambiental em sua produção e utilização.

Atualmente, a maior parte da energia utilizada provém de fontes não-renováveis, principalmente, dos combustíveis fósseis que são agressivos ao meio ambiente, tanto na exploração quanto na utilização (PUROHIT; PUROHIT, 2017). Diante deste cenário, é necessário buscar fontes alternativas de energias que sejam eficientes e limpas. Dentro desta classe estão: a nuclear, gás natural, biomassa, hídrica, células a combustível e solar.

Em relação à energia nuclear, apesar de sua alta eficiência, sua utilização vem sendo freada devido às mortes relacionadas aos acidentes ocorridos em usinas, especialmente após o acidente nuclear em Fukushima em 2011, que fez com que Suíça e Alemanha decidissem eliminá-la gradualmente (HONG et al., 2017; HOSSEINI et al., 2013; SUTTERLIN; SIEGRIST, 2017).

Já a queima de gás natural e biomassa emitem grandes quantidades de componentes voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NO_x), que são poluentes (HUANG et al., 2017)

No âmbito nacional, em 2015, 59% da energia elétrica fornecida foi produzida pelas usinas hidrelétricas, sendo o segundo maior produtor mundial deste tipo de energia (BRASIL, 2015; RUFFATO-FERREIRA et al., 2017). Atualmente este tipo de energia, no nosso país, é considerada a mais viável do ponto de vista econômico. Mas, torna-se negativa para o meio ambiente, pois é necessário armazenar água com

qualidade e em grande quantidade (ALI; KUMAR, 2017). E em algumas regiões do país já se aproximam da sua capacidade máxima de exploração, como no Nordeste, que já chega a operar com 80% (RUFFATO-FERREIRA et al., 2017). Há também com as condições hidroclimáticas, tais como estiagem e inundações que podem afetar ou até mesmo interromper a geração de energia em uma usina hidrelétrica (RUFFATO-FERREIRA et al., 2017).

As células a combustível ainda são sistemas caros de produção de energia e precisam de grandes investimentos. Infelizmente no Brasil não tem havido investimento suficiente que acompanhe as mudanças e desenvolvimento que há em outros países.

Já a utilização da energia solar é um dos principais candidatos de uso de energia renovável para produção de eletricidade em larga escala, pois a radiação solar é abundante, atóxica e não poluente na sua utilização para geração de energia elétrica (HONG et al., 2017; KHATIB et al., 2012). Ela tem uma variedade de aplicações úteis, como excitação de elétrons em uma célula fotovoltaica e fornecimento de energia para processos naturais como a fotossíntese (KHATIB; MOHAMED; SOPIAN, 2012). Dentre os principais grupos de conversores de energia solar em elétrica estão as células fotovoltaicas, que convertem diretamente os fótons provenientes da luz do sol em corrente elétrica (MOJIRI et al., 2013).

O consumo mundial de energia em 2011 foi cerca de $5,48 \times 10^{20}$ joules (J), o que significa que a potência total média do consumo foi de cerca de 18,5 terawatts (TW) (GLOBAL ENERGY STATISTICAL, 2011). Em comparação, a Terra recebeu continuamente do Sol cerca de 173.000 TW (CHANDLER, 2011), ou seja, a demanda da população mundial representou apenas 0,01% da potência enviada pelo Sol. Capturar uma pequena fração dessa radiação garantiria as necessidades energéticas atuais e futuras da população mundial. Portanto, com uma célula solar com eficiência de 10%, seria necessário recobrir 0.001% da superfície da terra para obter toda a energia necessária para manter as atividades do planeta que necessitam de energia elétrica para ocorrerem. E ainda, vale acrescentar que o Sol apesar de ser finito, sua previsão de vida é de bilhões de anos.

O potencial enorme da utilização direta do Sol para conversão de energia elétrica já iniciou com a comercialização das células solares de silício, mas pelo elevado preço torna-se lenta a popularidade do uso da energia solar (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Contudo, através do trabalho de Grätzel e O'Regan em 1991,

células solares sensibilizadas por corante (CSSC) ganharam a atenção da comunidade científica, em busca de uma alternativa viável às células solares de silício. Mas a utilização de corantes artificiais contendo metais com custo elevado, como o rutênio, os quais obtiveram os melhores níveis de eficiência, apresentam novamente um problema em relação ao preço e disponibilidade, direcionando às pesquisas aos corantes naturais para esta aplicação (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Somadas as questões socioeconômicas, a região amazônica pode oferecer uma variedade de corantes naturais para utilização em CSSC devido sua rica biodiversidade.

Existe uma busca frequente por novos corantes naturais para aplicação em CSSC, almejando um dispositivo com boa eficiência e baixo custo. Portanto, propõe-se um estudo sobre células solares sensibilizadas por corantes naturais provenientes de plantas amazônicas, no qual se engloba um processo de caracterização e otimização das camadas coletoras de elétrons, absorvedora de luz e do dispositivo completo.

1.1.1 Objetivo geral

Estudar dispositivos fotovoltaicos do tipo TiO_2 sensibilizados por corantes naturais provenientes da região amazônica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Extrair corantes dos pigmentos de plantas amazônicas: *Myrcia sylvatica*, *Byrsonima garcibarrigae* e *Scutellaria purpurascens* e aplicá-los como sensibilizadores em CSSC;
- Realizar caracterizações ópticas por espectrofotometria de UV-vis dos corantes naturais;
- Verificar grupos funcionais de interesse por espectrometria na região do infravermelho nos corantes naturais;
- Estudar os processos de agregação dos fotossensibilizadores na superfície do TiO_2 ;
- Avalizar os dispositivos construídos através da obtenção das curvas de fotocorrente versus potencial da CSSC obtida com os corantes amazônicos.

1.2 Revisão bibliográfica

1.2.1 Energias renováveis

Atualmente, um dos maiores problemas enfrentados no mundo envolve a produção de energia para suprir a necessidade da humanidade, sem causar grandes impactos ambientais (FELDER, 2016). Este desafio cresce em face da necessidade de que essas fontes de energia sejam renováveis, para não viver a situação atual da dependência de combustíveis fósseis, o que tem causado grande impacto ao meio ambiente.

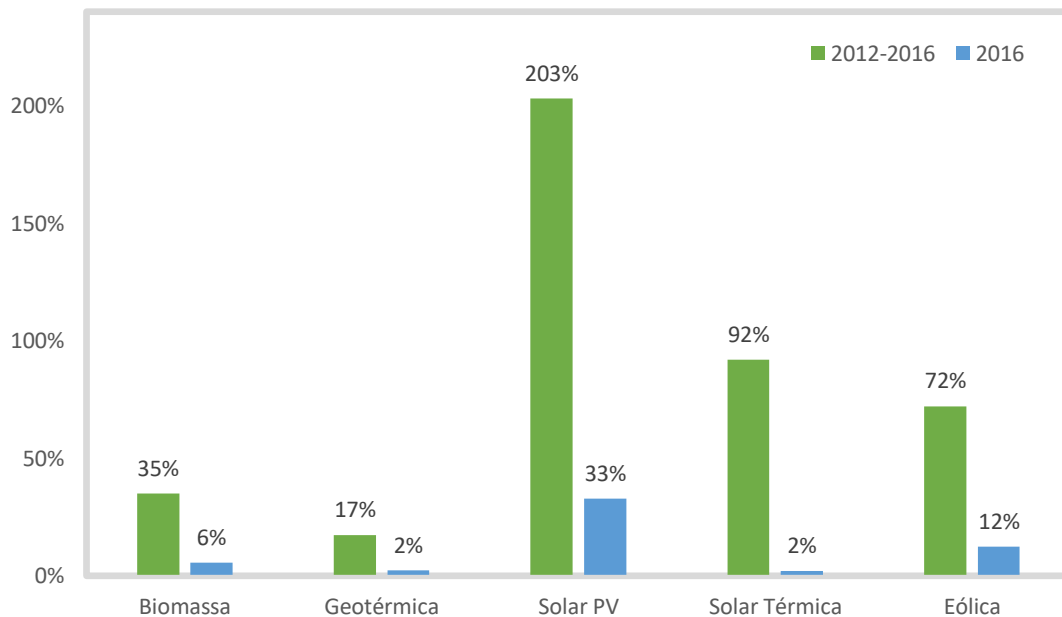
O problema do setor energético fez com que vários países tomassem medidas para minimizar os impactos ambientais do setor, direcionando-se para tecnologias verdes e renováveis. A União Europeia (EU) estabeleceu um objetivo de que, até 2020, 20% do seu consumo de energia provenha de fontes renováveis (e, pelo menos, 27% até 2030) (EUROPEIA, 2015). Desde 2011, a produção de energia a partir de fontes renováveis na UE contribui para reduzir, significativamente, as importações anuais de combustíveis fósseis (EUROPEIA, 2015). Os Estados Unidos que historicamente não se preocuparam em utilizar fontes renováveis para geração de energia elétrica, apresentaram, em 2017, 13,4% da energia produzida proveniente de energia renovável, que correspondeu a 22% da energia renovável consumida no mundo (U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2018). A *International Energy Outlook* 2013 projetou que o consumo mundial de energia renovável crescerá 56% entre 2010 e 2040 (LEAHY et al., 2013).

A Figura 1 mostra os dados do desempenho da energia renovável no mundo no período de 2012-2016, nela podemos perceber os principais tipos de energias utilizadas atualmente. Apesar da energia hidrelétrica ser renovável e menos poluente que a petroquímica, ela apresenta graves problemas ambientais, pois não garante a qualidade e quantidade da água explorada, por isso é desconsiderada aqui a análise dessa classe. Pode-se observar um relativo crescimento, em relação à capacidade energética, das energias renováveis. Este crescimento é uma resposta dos países às pressões existentes acerca da produção de energia e preservação ambiental. Acredita-se que elas sejam a chave para o desenvolvimento sustentável.

Já a energia solar térmica apesar do crescimento, de 2012 a 2016, ser de quase 100%, teve sua capacidade energética reduzida, praticamente, a zero no ano de 2016, e este mesmo caminho seguiu a energia geotérmica. Em relação a energia eólica, ela

é uma energia muito atraente por utilizar fonte renovável e de fácil utilização, mas não é em qualquer região do mundo que pode ser aplicada com eficiência, sendo que apenas na última década teve um alto investimento da China, que atualmente é o maior detentor da exploração da energia eólica (HUENTELER et al., 2018).

Figura 1 - Crescimento médio anual da capacidade energética das cinco principais fontes de energias renováveis no mundo, de 2012 a 2016. (Devido os impactos ao meio aquífero pelas hidrelétricas, elas não aparecem na análise)



Fonte: REN21. GLOBAL STATUS REPORT, 2012-2016.

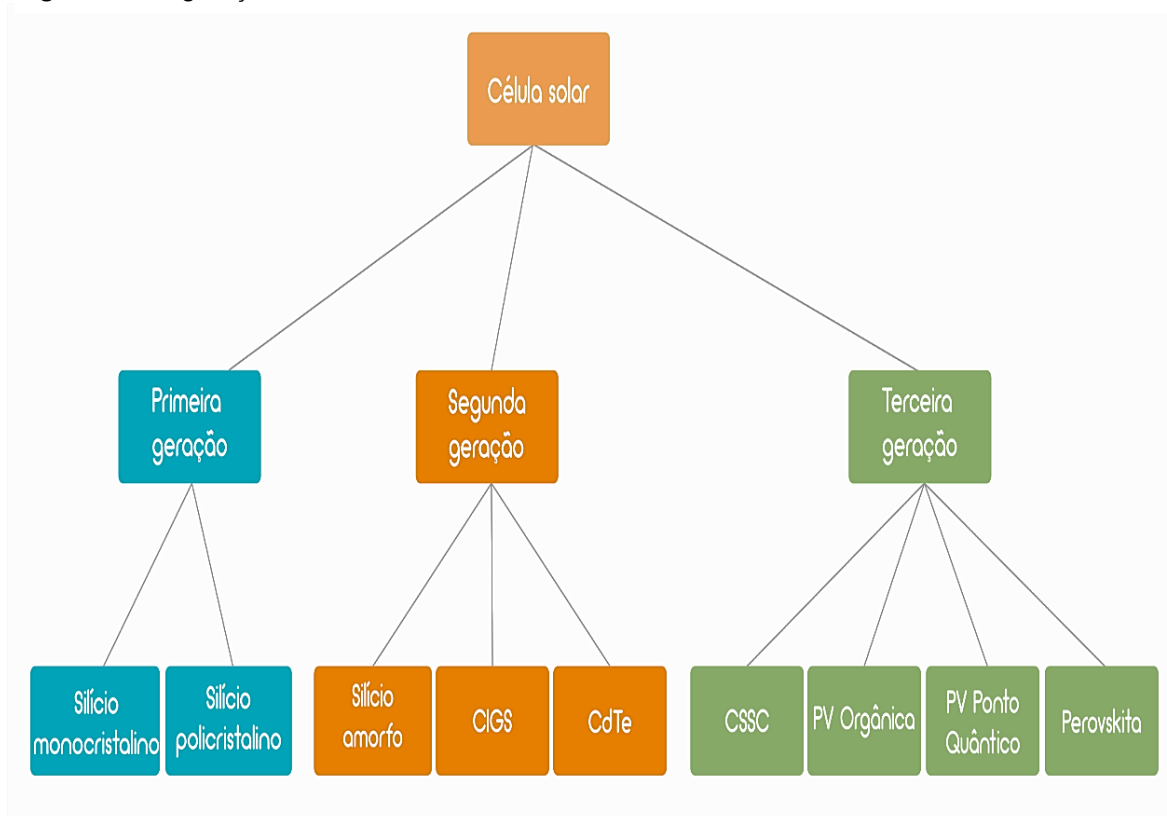
A energia elétrica através da biomassa tem muito incentivo em todo mundo, mas até o momento, seu potencial encontra diversas barreiras, por isso seu crescimento está estagnado. A contribuição das células solares na geração de energia elétrica está aumentando continuamente e é o tipo de energia que apresentou, além de crescimento mais expressivo no período de 2012 a 2016, grande confiança no mundo.

E de fato as células solares são uma das alternativas mais promissoras para atender à crescente busca por uma fonte de energia limpa, visto que, sua fonte primária é gratuita, abundante ao redor do mundo e disponível o ano todo. Por isso, sua aplicação atrai muitos pesquisadores em vários estudos teóricos e experimentais, o que ajudará no desenvolvimento de seu potencial como recurso energético (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012; SANSANIWAL; SHARMA; MATHUR, 2018).

1.2.2. Desenvolvimento das Células solares

Do ponto de vista da preservação da energia e da proteção ambiental, é desejável converter a radiação solar direta em energia elétrica por meio da aplicação de dispositivos fotovoltaicos (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Até o momento, o desenvolvimento das células solares passou por três gerações, que compõe grupos distintos de dispositivos fotovoltaicos, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - As gerações das células solares



Fonte: O autor (2019).

1.2.2.1. Primeira geração

As células solares de primeira geração são marcadas pela utilização de materiais de silício mono e policristalino. Conseguiu-se obter boa eficiência e até alcançar espaço no mercado mundial. O uso do silício cristalino tem sido muito bem sucedido em laboratório para integração comercial e detém até 90% do mercado mundial de PV (LEE; EBONG, 2017).

As células monocristalinas são agora comercializadas e chegam a gerar eficiência de conversão solar entre 12% e 16%, de acordo com os procedimentos de

fabricação, mas essas células não conseguem aproveitar a energia solar completamente devido à sua incapacidade de absorver energia solar em uma faixa ampla do espectro solar (BADAWY, 2015). Entretanto, mesmo com um processo caro de obtenção do silício, a sua expansão no mercado energético tem se tornado popular. A ideia de produzir energia a partir da luz solar é vista como ideal, mas em virtude do custo alto das células de primeira geração, pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento de novos dispositivos, surgindo assim a segunda geração de células solares.

1.2.2.2 Segunda geração

A segunda geração de células solares é atribuída ao início da utilização de filmes finos, em que a principal vantagem é a utilização de um mínimo de material e com boa eficiência, somadas ao uso de substratos flexíveis. Os principais materiais empregadas são o silício amorfo (α -Si), material com combinações de cobre (Cu) / índio (In) / gálio (Ga) / selênio (Se), estas combinações formam o disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS) e telureto de cádmio (CdTe) (BADAWY, 2015; LEE; EBONG, 2017).

O coeficiente de absorção de materiais de filme fino é muito inferior aos das célula PV de primeira geração (LEE; EBONG, 2017). As pesquisas utilizando o α -Si alcançaram uma eficiência de 13,6 % (SAI et al., 2016). E as células de CIGS e CdTe são tecnologias relativamente novas e são mais promissoras em termos de eficiência de conversão de energia do que o α -Si (LEE; EBONG, 2017). Apesar desta vantagem, as tecnologias CIGS e CdTe ainda ficam atrás das células solares de silício cristalino em eficiência e confiabilidade (LEE; EBONG, 2017). Por questões de toxicidade do cádmio do CdTe, este tipo de célula já encontra uma forte barreira para o uso comercial. Enquanto isso, as células PV de CIGS atingiram no trabalho de HERRMANN et al., 2014 uma eficiência de 21 %. Essa célula PV tem sido estudada para aplicação comercial, dominado pela *First Solar Research and Development*, que relata uma eficiência de 21% (REN21, 2017). Infelizmente, as células solares deste tipo representam um módulo de difícil tecnologia, estabilidade limitada e uma pequena cota do mercado PV (BADAWY, 2015).

1.2.2.3 Terceira geração

A nanociência e nanotecnologia em conjunto com a ciência de interfaces, têm um potencial de contribuir para a sustentabilidade energética, através do uso mais eficiente da energia do que as fontes atuais, possibilitando soluções inovadoras para os sistemas e fontes de energia (BADAWY, 2015). Este fato movimentou o surgimento da terceira geração de células PV (FIGURA 2).

A captura e conversão de energia de luz nestas células solares é facilitada pela modificação de uma interface semicondutora nano-estruturada com um corante apropriado, polímero conjugado ou nano-cristais semicondutores. Melhorar a eficiência da separação de carga e do transporte fotoinduzido de transportadores de carga nesses dispositivos continua sendo um desafio.

A fotossensibilização de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio (TiO_2) com corantes absorvedores de luz visível levaram ao desenvolvimento das células solares sensibilizadas por corante (CSSC), com eficiências superiores a 10% (BADAWY, 2015). A CSSC oferece uma tecnologia eficiente e facilmente implementada para o futuro do fornecimento de energia, seus materiais, como o TiO_2 , são baratos, abundantes e inócuos para o meio ambiente (GONG et al., 2017).

Já o PV Ponto Quântico usa uma solução de nanocristais processados, também conhecidos como pontos quânticos (QDs) para absorver a luz (SEMONIN; LUTHER; BEARD, 2012). Os desafios atuais neste dispositivo incluem uma maior compreensão da química da superfície QD e em melhorar os estados de intervalo intermediário inerente nos filmes de pontos quânticos, que limitam as tensões de circuito aberto (KUSUMA; GEETHA BALAKRISHNA, 2018). Sua eficiência ainda está baixa para justificar seu custo elevado, em níveis próximo a 13 % (KUSUMA; GEETHA BALAKRISHNA, 2018).

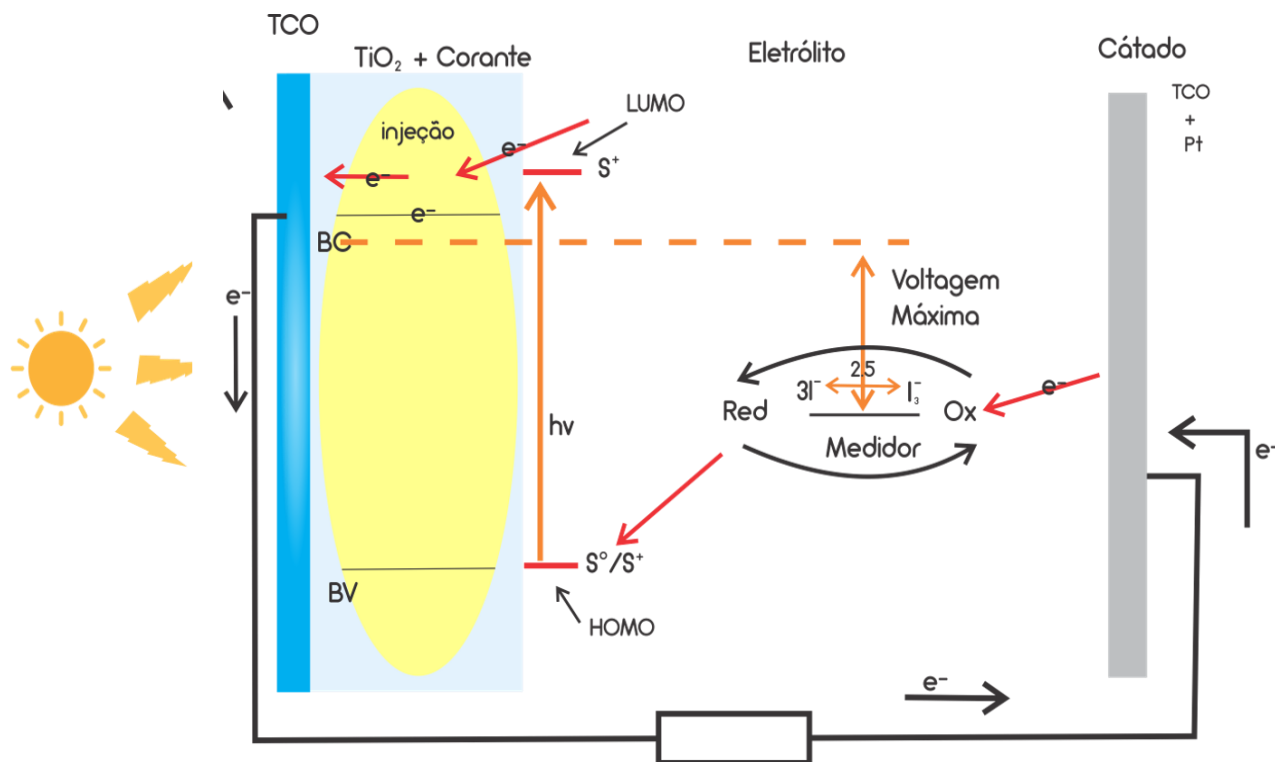
Dentre todos os dispositivos citados, o modelo mais flexível, fácil fabricação e baixo custo são as CSSC. E seu baixo custo é possibilitado através da utilização de corantes naturais, tendo recentes avanços na pesquisa da melhoria de sua eficiência (KUMARA et al., 2017). Esses corantes naturais podem ser obtidos facilmente dos pigmentos de frutas, flores, folhas, sementes, cascas e várias partes de plantas. Do ponto de vista econômico, da perspectiva comercial e popular as CSSC estão entre as células solares mais atrativas.

1.2.2 Célula Solar Sensibilizada por Corante (CSSC)

As CSSC dão uma grande perspectiva no ramo científico para o desenvolvimento de um dispositivo de baixo custo que utilize a energia solar para geração de energia elétrica (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). O interesse neste dispositivo surgiu depois do trabalho publicado por O'Regan e Gratzel em 1991 (O'REGAN; GRATZEL, 1991).

As CSSCs têm um funcionamento diferente de outros tipos de células solares, como as células a base de silício, pois operam através de um processo fotossensibilizado (LEE; EBONG, 2017). Este é similar ao processo natural da fotossíntese (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Na planta o aproveitamento da energia solar acontece através da clorofila para realização de um determinado tipo de trabalho (TAIZ; ZEIGER, 2017). Semelhantemente, as moléculas presentes no corante desempenham este papel de fotossensibilizador na CSSC para geração de portadores de cargas positiva e negativa.

A Figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura típica de uma CSSC baseado em TiO_2 . A CSSC é constituída por cinco componentes principais: (1) um substrato de vidro contendo um óxido condutor transparente condutor (sigla em inglês TCO) sendo os mais comuns o óxido de estanho dopado com flúor (sigla em inglês FTO, $\text{SnO}_2:\text{F}$) e o óxido de índio dopado com estanho (sigla em inglês ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$); (2) um semiconductor com amplo *band gap* (geralmente um filme de TiO_2 nanocristalino que é depositado sobre o substrato de vidro/TCO); (3) um corante sensibilizador adsorvido na superfície do filme de TiO_2 , os componentes (2) e (3) formam o eletrodo de trabalho que é a parte mais importante da CSSC pois é nele que ocorre o aproveitamento da luz solar; (4) um par redox dissolvido, comumente em solvente orgânico funcionando como eletrólito da célula, contendo o mediador iodo/triiodeto (I/I_3^-) e (5) um substrato de vidro revestido com platina/TCO como um contra-eletrodo tradicional (KUMARA et al., 2017; MUTTA et al., 2016). Tais componentes vêm sendo estudados e aprimorados por inúmeras pesquisas nos últimos anos (BAHETI et al., 2011; LEE et al., 2015; SAHITO et al., 2016; YUE et al., 2013).

Figura 3 - Princípio de funcionamento de CSSC

Fonte: Adaptado de Grätzel, 2001

Observando a Figura 3 verifica-se como ocorre a movimentação do elétron na célula fazendo fluir uma fotocorrente, sendo seu princípio de geração descrita a seguir. As moléculas de corante incorporadas ao filme de TiO_2 servem para coletar os fótons provenientes da luz, ou seja, os elétrons absorvem os fótons e são promovidos dos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) e para os orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO), surgindo um estado foto-excitado do corante, resumido na Eq. (1) (MUTTA et al., 2016). Após os elétrons atingirem o nível do LUMO, há uma grande probabilidade desse elétron ser injetado na banda de condução (BC) do TiO_2 (FIGURA 3). Logo, o corante foto-excitado (S^*) injeta um elétron na banda de condução (BC) do TiO_2 , de acordo com a Eq. (2). Como pode ser observado na Fig. 3, o elétron injetado se move através das nanopartículas de TiO_2 do filme até encontrar a camada de TCO, e então o elétron percorre o circuito externo até o cátodo. O corante oxidado gerado é reduzido e retorna ao seu estado inicial através do íon I^- , obtendo o I_2 que se associa com o I^- para formar íon I_3^- . Este processo é resumido pela Eq. (3) e é chamado processo de regeneração do corante (KUMARA et al., 2017). O íon I_3^- precisa restituir o íon I^- para fechar um circuito ideal,

e isto ocorre através do recebimento de elétrons no contra eletrodo de Pt, isto é descrito na Eq. (4).



O processo descrito acima é o princípio de funcionamento da CSSC, mas outros processos podem ocorrer simultaneamente, prejudicando o fluxo de elétrons pelo sistema. Por exemplo, pode ocorrer a recombinação dos elétrons injetados na BC do TiO_2 restituindo nessa etapa o corante oxidado ao seu estado inicial, perdendo elétrons no ciclo ideal, como mostra a Eq. (5), esta reação compete com o processo da Eq. (3). E pode o corante fotoexcitado nem chegar a injetar elétrons na BC do TiO_2 e retornar ao seu estado de origem, como sugere a Eq. (6). Outra reação paralela está no consumo de elétrons na BC do TiO_2 pelo íon I_3^- , vista na Eq. (7), interrompendo a passagem do elétron pelo circuito externo. Em todos esses casos possíveis, resulta em baixo desempenho fotovoltaico da CSSC. Portanto, para que os processos de injeção de elétrons e regeneração do corante, descritas pelas Eq. (2) e Eq. (3), ocorram os mesmos devem ser cineticamente mais favoráveis do que os processos de recombinação das Eq.(5) e (7), para a geração de valor alto de fotocorrente e fotovoltagem (KUMARA et al., 2017; MUTTA et al., 2016; O'REGAN; GRATZEL, 1991). A fotovoltagem máxima teórica seria a diferença entre os níveis de energia do par redox do eletrólito e nível de Fermi do TiO_2 , como mostra a Figura 3.



1.2.3 Filme de óxido semiconductor

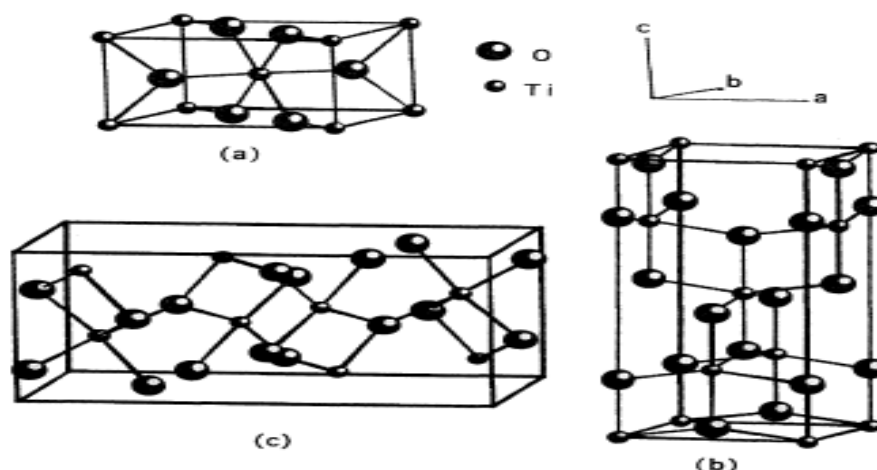
Semicondutores como TiO_2 , ZnO , SnO_2 e outros calcogenetos já foram investigados exaustivamente devido a sua ampla aplicação em armazenamento de energia e na descontaminação ambiental (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Isto é

devido a facilidade de ocorrer processos redox com a simples incidência de luz, por conta de sua estrutura eletrônica conhecida como banda de valência (BV) e banda de condução (BC) (CALLISTER, 2016).

Na teoria da física quântica, um fóton com energia ($h\nu$) que excede ou coincide com a energia de *band gap* (E_g) de um semicondutor, que é a região com probabilidade nula de ocupação do elétron situada entre a BV e a BC, pode excitar um elétron para a BC deixando um buraco ou um vazio energético na BV (CALLISTER, RETHWISCH, 2016). Essa taxa de geração de par elétron/buraco pode ser transferida para o circuito externo para fornecer corrente elétrica ou ser utilizado para catalisar uma certa reação química (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012).

O semicondutor mais comumente utilizado em CSSC é o TiO_2 . Ele possui três formas naturais, chamadas de rutilo, anatase e brookite. As duas primeiras fases são as mais importantes para a CSSC e podem ser vistas na Figura 4A e B, respectivamente. A forma de rutilo é a mais estável e está presente em qualquer temperatura. Embora a forma de rutilo seja mais estável, a anatase foi notada como sendo a mais quimicamente ativa, para ser empregada em CSSC. A fase anatase é metaestável e tem tendência a se converter em rutilo após aquecimento. Assim, os componentes da fase são muito influenciados pelo método de processamento de síntese. Foram verificadas a influência das duas fases para o desempenho da CSSC (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012). Filmes de TiO_2 na fase rutilo e anatase com a mesma espessura foram analisados sob mesmas condições e os resultados mostraram que não houve diferenças significativas no valor de tensão de circuito aberto (V_{oc}), enquanto que a fotocorrente de curto-circuito (I_{sc}) da célula baseada em anatase é 30% superior ao da célula baseada na fase rutilo.

Figura 4 - Polimorfismos do TiO_2 . (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookite



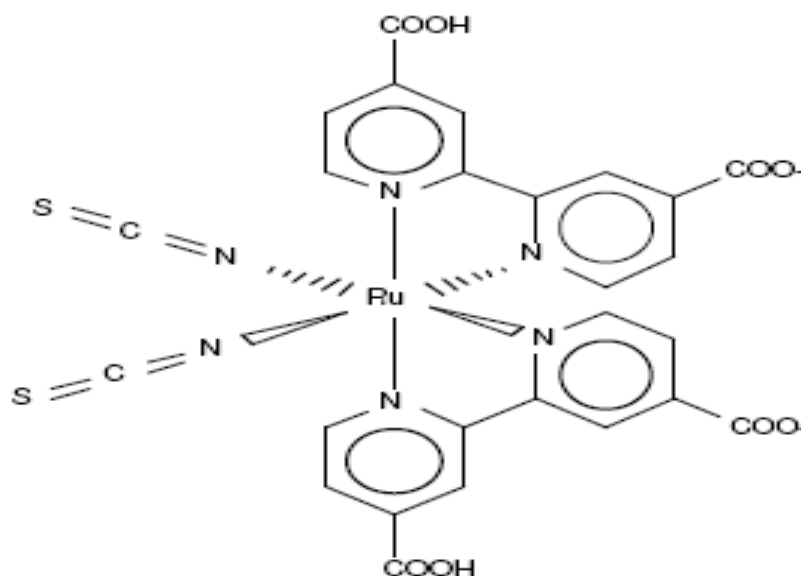
Fonte: MO; CHING, 1995.

1.2.4 Corante fotosensibilizador

Segundo GONG; LIANG; SUMATHY (2012) o sensibilizador mais adequado para CSSC deve possuir as seguintes características: o sensibilizador deve absorver a luz incidente abaixo do comprimento de onda infravermelho (IV) próximo de aproximadamente 920 nm; deve conter um grupo carboxilato ou fosfato para se ligar quimicamente na superfície do TiO_2 ; a região do LUMO do corante deve corresponder há um nível energético um pouco acima da BC do TiO_2 , para evitar perdas de potencial durante a injeção de elétrons; a região do HOMO do corante deve ser suficientemente baixa para aceitar a doação de elétrons de um dos mediadores do eletrólito e deve ser estável o suficiente para suportar um período correspondente a 20 anos de exposição à luz solar sem degradação aparente.

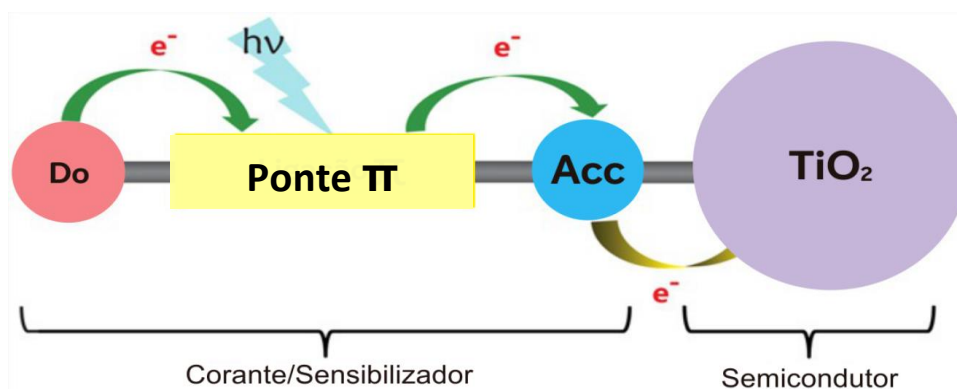
Um corante que obedece bem tais requisitos é o corante sintético cis - RuL2 - (NCS) 2 (N3), Figura 5, descoberto em 1992. Seu desempenho em CSSC foi superado pela descoberta de outro corante à base de metal pesado, o corante preto N749. Esta foi a primeira vez que um corante foi sintetizado para CSSC com espectro de absorção em toda faixa do visível, estendendo-se ao IV próximo até 920 nm. A eficiência de conversão posterior utilizando corante preto foi relatada em 10,4% pelo Instituto Federal Suíço de Tecnologia em Lausanne (EPFL) (NAZEERUDDIN et al., 2001).

Figura 5 - Estrutura química do corante a base de rutênio N3



Fonte: (GRÄTZEL & DURRANT, 2008).

Figura 6 - Modelo de molécula orgânica como sensibilizador para CSSC, em que (Do) é um grupo doador de elétrons, (Acc) grupo aceitador elétrons e ancorado ao TiO₂



1.2.5 Corantes Naturais como fotossensibilizador em CSSC

Uma maneira alternativa de produzir corantes econômicos em larga escala é extraíndo corantes naturais de fontes vegetais. Os pigmentos presentes em plantas são clorofila (metabólico primário) e tipos de metabólicos secundários. O primeiro desempenha um papel vital processo de fotossíntese e está presente em todas as plantas concedendo a coloração verde. E de certa forma as CSSC imitam o processo de fotossíntese. A clorofila já foi testada na CSSC obtendo eficiência de 0,29% (TAYA et al., 2013).

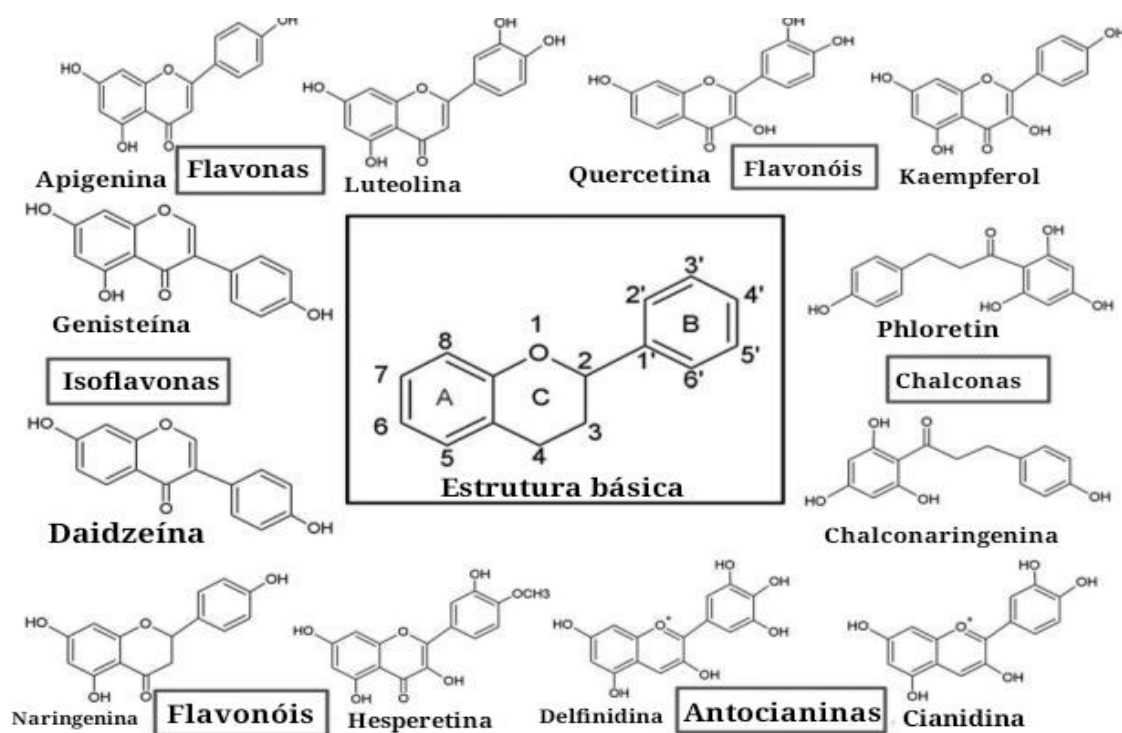
Já os metabólicos secundários têm como principal função proteger o vegetal contra patógenos, micróbios e agentes antioxidantes (SCHÄFER; WINK, 2009). Na planta o perfil dos metabólitos secundários é o resultado complexo de milhões de anos de interação do vegetal com diferentes tipos de patógenos. Esses compostos de baixo peso molecular ultrapassam 100.000 tipos já conhecidos (WINK, 2008). Eles podem ser classificados em três grupos principais: terpenos ou isoprenoides, compostos fenólicos (fenilpropanoides e flavonoides) e compostos contendo nitrogênio (alcaloides, glicosinolatos e glicosídeos cianogênicos) (Fang et al., 2011).

Um dos principais grupos de metabólitos secundários obtidos das plantas são os terpenos ou isoprenoides, que possuem uma ampla variedade estrutural e funcional (RAVEN et al., 2001; PHILLIPS et al., 2008). Eles são produzidos pela união de unidades isoprênicas de cinco carbonos e sua classificação varia de acordo com o número de unidades isoprênicas em: hemiterpenoides (C5), monoterpenoides (C10), sesquiterpenoides (C15), diterpenoides (C20), triterpenoides (C30) e carotenoides (C40) (PERES, 2008; OLIVEIRA et al., 2003). Pela presença de ligações duplas conjugadas, os terpenos de grande cadeia têm a capacidade de absorver a luz solar.

Vale destacar os carotenoides, pois são compostos que dão cor em algumas plantas, incluindo frutas e folhas, devido à presença de uma grande estrutura de ligações duplas conjugadas que são responsáveis pela absorção da luz. Em sua aplicabilidade em CSSC, vários trabalhos são reportados na literatura empregando como fotossensibilizador uma diversidade de carotenoides (LIM et al., 2015; MAURYA; SRIVASTAVA; BAHADUR, 2016; YOU; BE; IN, 2017). Em seu artigo de revisão, BHOGAITA; SHUKLA; NALINI (2016), verificaram que até o ano de 2016 os resultados de corantes baseados em carotenoides aplicados em CSSC variaram de 0,006 a 0,59%.

Os flavonoides são um grupo importante de metabólitos secundários para plantas e muitos deles podem ser aplicados em CSSC. São importantes agentes de defesa contra insetos e microrganismos como vírus, bactérias e fungos, atuando como defensores naturais (ZUANAZZI, 2000; YAO-LAN et al., 2002), além de defender os vegetais contra agentes oxidantes (principalmente dos raios ultravioletas) e atrair animais com finalidade de polinização (SIMÕES et al., 2010). São subdivididos em várias classes, que incluem flavonas, isoflavonas, flavonóis, chalconas e antocianinas. Todas apresentam uma estrutura básica característica do grupo, como mostra a Figura 7, sendo diferenciadas, principalmente, pelo grau de oxidação e substituição do anel C, enquanto que compostos individuais em uma classe diferem quanto à substituição dos anéis A e B (PIETTA, 2000).

Figura 7 - Estrutura esquelética básica de flavonoides e suas classes

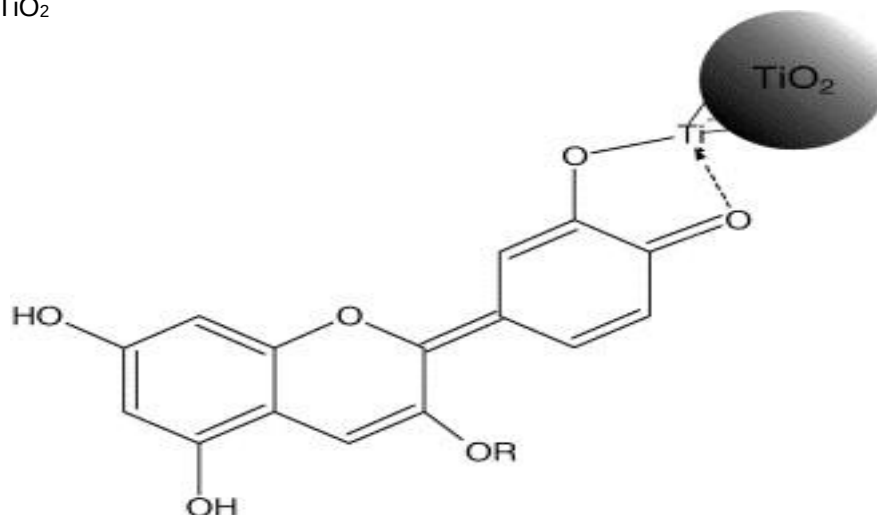


Fonte: (PANCHE; DIWAN; CHANDRA, 2016)

As antocianinas são uma classe importante de flavonoides para aplicações em CSSC devido sua estrutura possuir ligações duplas conjugadas capazes de absorver a luz solar e grupos que podem fazer ligação química com o TiO_2 . E a presença de grupos de ácido carboxílico é fundamental no corante para que haja uma CSSC

eficiente (AMAO; YAMADA; AOKI, 2004). A estrutura de uma molécula de antocianina típica e sua ligação com Ti^{4+} é mostrada abaixo na Figura 8.

Figura 8 - Ligação química da molécula básica de antocianina com a partícula de TiO_2



Fonte: (HAO et al., 2006).

Vários trabalhos na literatura relatam o emprego de antocianinas como fotossensibilizador na CSSC (CHANG; LO, 2010; GHANN et al., 2017; GOKILAMANI et al., 2013; HOSSEINNEZHAD; MORADIAN, 2006; JAAFAR; AIN; AHMAD, 2018; MAURYA, 2019). Por exemplo, (GOKILAMANI et al., 2013) estudaram os pigmentos cianidina-3-glicosídeo extraído e ternatina obtendo uma eficiência de 0,73% e 0,67%, respectivamente. Já (ZHOU et al., 2011) relataram uma eficiência de 0,26% para pigmento à base de antocianinas da espécie *Rosa eglanteria*.

Até o momento, os corantes naturais estudados em dispositivos do tipo CSSC, apresentaram uma eficiência muito inferior aos produzidos de forma sintética. Alguns motivos podem ser citados para justificar a baixa eficiência no uso de corantes naturais, as quais incluem a baixa interação entre sensibilizadores e a superfície do TiO_2 , que leva à redução direta na densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) do dispositivo e a estrutura do pigmento, por exemplo, caso haja um grupo substituinte de cadeia saturada, isso resultará em um impedimento estérico para os pigmentos formarem ligação com a superfície do óxido (MISHRA et al., 2009). Os corantes naturais que sensibilizam as CSSC têm estabilidade baixa, o que se torna o principal ponto deletério quando aplicar esses corantes em CSSC, já que há a necessidade da utilização do dispositivo dentro de um longo prazo. Estas são as áreas de pesquisa

ainda a serem desenvolvidas em corantes naturais para CSSC para se obter dispositivos de alta eficiência e estáveis (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012).

Outro fator presente nas interações entre sensibilizadores e a superfície do TiO_2 é o tipo de solvente utilizado nas extrações dos pigmentos naturais. Isto é, devido à natureza química do semicondutor e à fração de pigmento extraída, que tem sua interação facilitada pelas afinidades presentes e, além disso, não pode ser de nenhuma forma danificada pelo eletrólito utilizado (MISHRA *et. al.*, 2009; PAVIA *et. al.*, 2010).

Na literatura são reportados vários corantes naturais empregados em CSSC, ainda sem conseguir melhorar a eficiência do dispositivo para um valor apreciável (CHANG *et al.*, 2010; SAELIM; MAGARAPHAN; SREETHAWONG, 2011; SENTHIL *et al.*, 2011). Por isso a região amazônica pela sua rica biodiversidade pode ser citada como um local a ser explorado para a descoberta de corantes naturais da região para utilização em célula solar à base de TiO_2 .

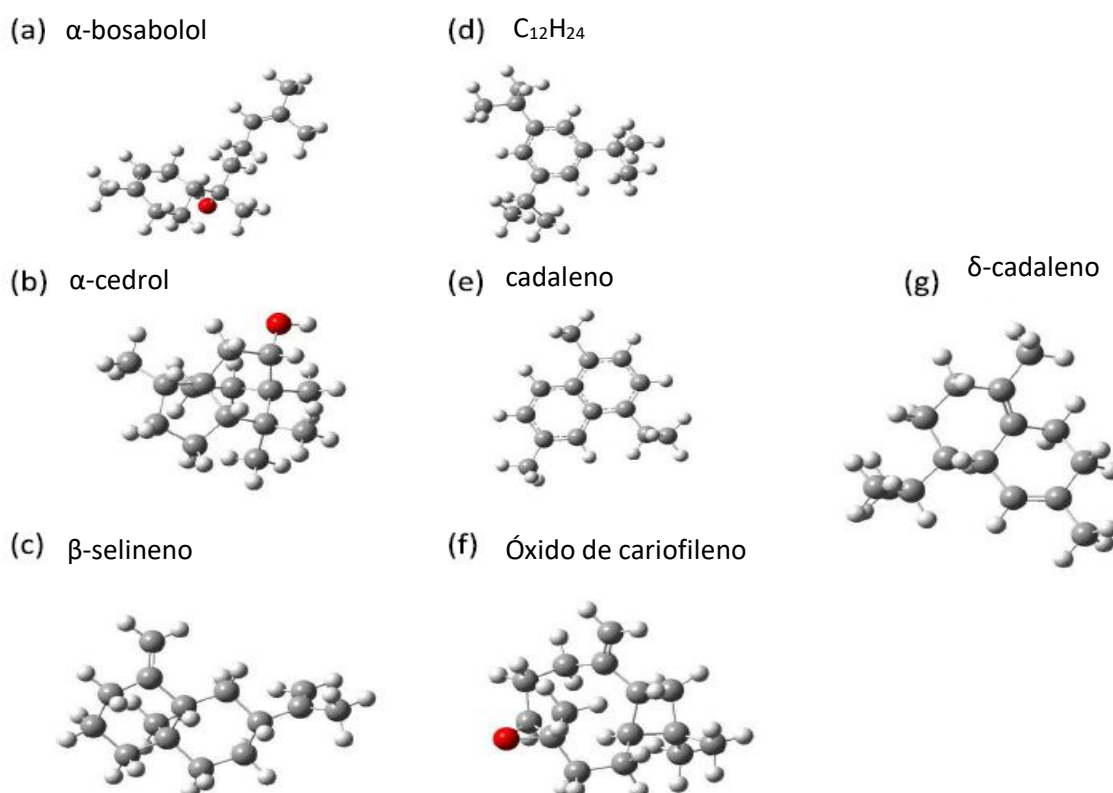
1.2.6 *Myrcia sylvatica*, *Byrsonima duckeana* e *Scutellaria purpurascens*

As espécies utilizadas neste trabalho para extração do corante para aplicação em CSSC foram *Myrcia sylvatica*, *Byrsonima duckeana* e *Scutellaria purpurascens*. Essas são conhecidos na região amazônica por suas características corantes, principalmente nos estados do Pará e Amazonas.

A planta *Myrcia sylvatica*, popularmente conhecida como murta ou murtinha, é utilizada tradicionalmente na região amazônica para extrair o corante conhecido como cumatê que escurece quando exposto ao vapor de amônia (presentes na urina humana que envolve esse processo artesanal) (LIMA *et al*, 2015). E é usado na confecção das famosas e importantes cuias de tacacá, feitas por ribeirinhos de algumas regiões do Amazonas e Pará (LIMA *et al*, 2015). O fato de expor o corante ao vapor de amônia é interessante pela mudança de coloração e maior fixação no substrato. Do ponto de vista químico, a basicidade da amônia vapor é relativamente maior que no estado líquido (SOLOMONS; FRYHLE, 2012). Isto aumenta o poder da amônia como um nucleófilo. A característica de difusão da amônia vapor em meios sólidos não é bem compreendida, mas sua influência na coloração e fixação dos corantes podem ser aproveitadas para o sistema de CSSC.

Um artigo recente (SILVA PRADO et al., 2017) analisou extrato de *Myrcia sylvatica* e apontou moléculas presentes com potencial para utilização em dispositivos fotovoltaicos. Os principais componentes relatados que compõe esta espécie estão presentes na Figura 9. Segundo os estudos teóricos apresentados o α -bisabolol e cadaleno seriam os majoritários na resposta fotovoltaica. Compostos que de fato dispõem de uma estrutura rica em elétrons presentes nas ligações π , viabilizando um bom transporte eletrônico, necessário para o sistema de CSSC. No entanto, este trabalho limitou-se a estudos teóricos utilizando sistemas simples. Mas mostrou o efeito sinérgico destes compostos na atuação para absorção de luz e transporte de elétrons.

Figura 9 - Principais compostos que constituem a *Myrcia sylvatica*

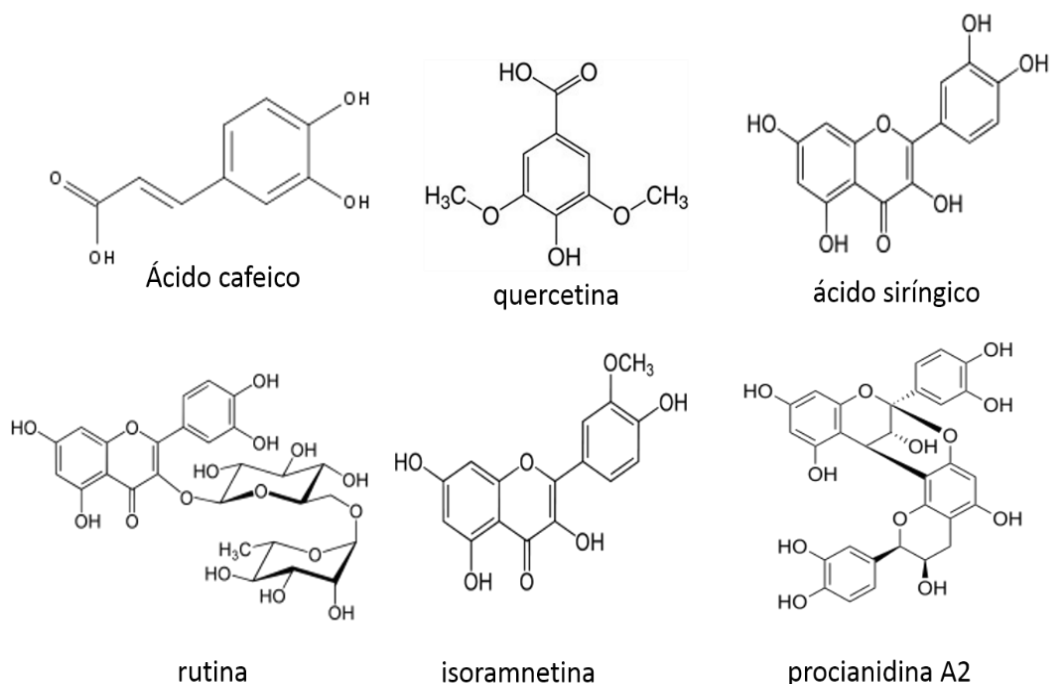


Fonte: SILVA PRADO et al., 2017.

A *Byrsonima duckeana* é uma das espécies conhecida na região como murici ou murici-do-mato e é utilizada pelos ribeirinhos para tintura de malhadeira. De sua casca se extrai um corante vermelho e seu chá é utilizado na medicina popular para tratamentos gastrointestinais. As estruturas de sua espécie são reportadas na

literatura, a maioria deles compostos fenólicos com características padrão ao modelo de CSSC, sendo eles o ácido caféico, ácido sirínico, rutina, quercetina, isoramnetina e procianidina A2, visto na Figura 10 (GUILHON-SIMPLICIO *et al.*, 2017).

Figura 10 - Principais compostos que constituem a *Byrsonima duckeana*



Fonte: GUILHON-SIMPLICIO *et al.*, 2017

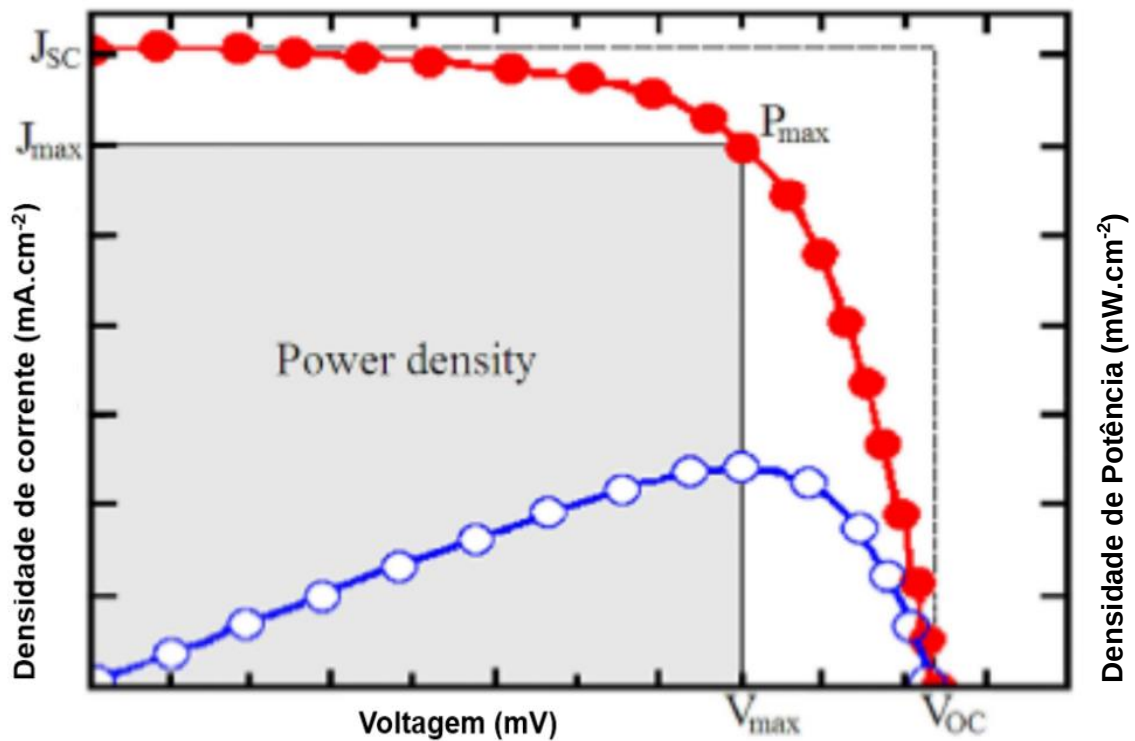
A *Scutellaria purpurascens* é uma espécie conhecida como crevo-roxo, e é menos conhecida que as outras duas espécies sendo que o chá de suas folhas é recomendado/utilizado para dores no ouvido e diarreia (VÁSQUEZ *et al.*, 2014). Reportados na literatura sobre a espécie há composição de clorofila-a e clorofila-b em uma proporção 1:61, respectivamente (CASTRILLO *et al.*, 2001). E como já relatados há estudos que buscam a utilização deste pigmento em CSSC.

1.2.7 Métodos básicos de caracterização de CSSC

Uma das técnicas de caracterização mais importantes para as células solares são as medições de corrente-potencial (I-V). A avaliação do desempenho fotovoltaico da CSSC é feita através de quatro parâmetros principais: (1) tensão de circuito aberto (V_{oc}), (2) densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), (3) fator de preenchimento (ff) e (4) a eficiência de conversão de energia (η). Estes parâmetros são obtidos a partir da curva de densidade de fotocorrente versus potencial (J-V) (exemplificada na Figura

11), onde a densidade de corrente é disposta graficamente pela diferença da curva J-V sob a luz solar padrão AM 1.5 de potência luminosa 100 mW.cm^{-2} , que representa a irradiação espectral solar terrestre em uma superfície de orientação especificada em um conjunto de condições atmosféricas específicas e uma massa de ar específica, isto devido ao espectro solar que chega à superfície terrestre varia de acordo com a hora do dia, dia do ano e a localidade (PHINJATURUS et al., 2016).

Figura 11 – Curva de J-V característica de CSSC (curva vermelha círculos preenchidos). O ff corresponde à região sombreada. A curva azul (círculos abertos) mostra a potência em função da voltagem



1.2.7.1 Potencial de circuito aberto (V_{oc})

O V_{oc} é a diferença de potencial medido entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo da CSSC quando está em condições de circuito aberto, isto é, não ocorre passagem de corrente. Seu valor teórico é representado pela Eq. (8) (GRATZEL, 2001).

$$V_{oc} = \frac{E_{CB}}{e} + \frac{K_B T}{e} \cdot \ln\left(\frac{n}{N_{BC}}\right) - \frac{E_{redox}}{e} \quad (8)$$

onde, e é a carga elementar do elétron, n é o número de elétrons na BC do semicondutor, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, N_{BC} é a densidade de estados presentes no BC e E_{redox} é o potencial do par redox do eletrólito. Assim, o V_{oc} máximo de uma CSSC refere-se à diferença entre o E_{BC} da BC (nível de Fermi) do TiO_2 e o E_{redox} do par redox (I_3^-/I^-), como já visto na Figura 3. Mas o que se observa na maioria dos experimentos de CSSC é um valor inferior ao teórico devido à recombinação presente na Eq. (5) e/ou Eq. (7) (GONG; LIANG; SUMATHY, 2012; PHINJATURUS et al., 2016).

1.2.7.2. Densidade da fotocorrente de curto-circuito (J_{sc}).

O valor da densidade de fotocorrente medida sob iluminação em condições de curto-circuito é referente à interação entre o TiO_2 e o corante sensibilizador, bem como o coeficiente de absorção do corante, isto é, da sua capacidade de absorver a luz visível. Tais fatos já foram explicados anteriormente e podem ser resumidos em alguns pontos considerados cruciais na CSSC para um valor significativo de J_{sc} : capacidades intensas de absorção de luz de corantes em uma ampla faixa da luz solar, alta eficiência de injeção de elétrons dos corantes fotoexcitados na BC do TiO_2 e uma redução eficiente do corante oxidado por I^- (KUMARA et al., 2017).

1.2.7.3. Fator de preenchimento (ff).

O termo *fill factor* tem o significado de fator de preenchimento, é outro parâmetro importante para medir o desempenho de uma célula solar, sendo um índice de perda de geração elétrica e é calculado como potência máxima ($P_{max} = J_{max} V_{max}$), obtido pela curva J-V (FIGURA 11), dividida pelo produto de J_{sc} e V_{oc} como mostra a Eq. (9) (GRATZEL, 2001).

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (9)$$

Quando se une os pontos da potência máxima ideal da célula ($J_{sc} \cdot V_{oc}$) forma-se um retângulo e o mesmo acontece nos pontos da potência real da célula ($J_{max} \cdot V_{max}$), e isto pode ser observado na Figura 11. Logo, pode-se fazer uma pequena interpretação gráfica do ff pela curva J-V como sendo a razão entre as áreas

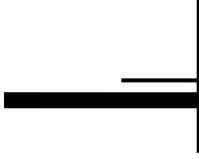
dos dois retângulos apresentados. Como observado na eq. 9, o ff tem unidades adimensionais e seu valor máximo é igual a uma unidade. No entanto, o ff diverge do valor máximo pelos diferentes tipos de resistências presentes na CSSC, que incluem resistência dos substratos no transporte de elétron no filme de TiO_2 , resistência ao transporte de íons no eletrólito e transferência de carga no contra-eletrodo.

1.2.7.4. Eficiência de conversão de energia solar para energia elétrica (η)

O valor de η de um CSSC representa o aproveitamento da energia luminosa para geração de energia elétrica, sendo assim é definido como a razão entre a máxima potência elétrica de saída e a potência da luz solar incidente (I_s) (GRATZEL, 2001). Pela facilidade de medidas é determinada utilizando os valores de V_{oc} , J_{sc} , ff e I_s .

$$\eta (\%) = \frac{J_{sc}(mA\ cm^{-2}) \cdot V_{oc}(V) \cdot ff}{I_s (m\ Wcm^{-2})} \quad (10)$$

Os principais objetivos de qualquer investigação em células solares visam a redução dos custos de produção e o aumento da eficiência. O primeiro objetivo já foi bastante discutido em tópicos anteriores em relação a utilização de corante natural em CSSC e o segundo é necessário otimização dos parâmetros de J_{sc} , V_{oc} e FF da célula.



EXPERIMENTAL

Capítulo 2

2.1 Aquisição dos Corantes

Inicialmente realizou-se coletas de partes de três plantas corantes amazônicas, sendo retirados da casca da espécie *Myrcia sylvatica* (localizado no município de Itacoatiara/AM, 3°03'53.8"S 58°28'18.5"W), da casca da espécie *Byrsonima duckeana* (localizado no município de Maués/AM, 3°23'50.4"S 57°40'35.3"W) e das folhas da espécie *Scutellaria purpurascens* (localizado no município de Itacoatiara/AM, 3°07'14.8"S 58°25'50.9"W).

As folhas das espécies coletadas estavam estéreis no momento da coleta, por esta razão não foi possível depositá-las no Herbário do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), mas as espécies *Byrsonima duckeana* e *Scutellaria purpurascens* foram facilmente identificadas comparando-as com as *exsicatas* previamente depositada no Herbário do INPA, sob o número 179.696 e 191.792, respectivamente. Já a espécie *Myrcia sylvatica* por ser similar com outras espécies do gênero necessitou da análise da Dra. Maria Anália Duarte de Souza, especialista em *Myrtaceae* no Amazonas, que confirmou a espécie e foi comparada com seu depósito no herbário do INPA sob número 191.792.

Dos materiais vegetais coletados foram realizadas extrações dos materiais corantes por maceração (1:10 material vegetal/solvente) à temperatura ambiente utilizando como solvente o etanol para a extração do corante da casca de *Byrsonima duckeana* e *Scutellaria purpurascens*, e água para espécie de *Myrcia sylvatica* por 24 horas. Os corantes obtidos foram filtrados com filtro de poros 0,45 µm e armazenados ao abrigo da luz sob refrigeração.

Foi verificada a possível mudança na coloração do corante através da variação do pH com solução de ácido clorídrico HCl 0,1 mol.L⁻¹ (marca BIOTEC) e hidróxido de amônio a 28% (marca BIOTEC). Este último se deu tanto pelo vapor de amônia quanto adição do líquida na solução corante de *Myrcia sylvatica* pela sua propriedade já conhecida (intensificação de coloração).

2.2 Caracterização dos corantes naturais

Para investigar a viabilidade de utilização dos corantes amazônicos foram caracterizadas as suas propriedades estruturais e ópticas por espectrofotometria de Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF).

2.2.1 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As absorções ópticas das soluções corantes preparadas foi determinada por espectrofotômetro de absorção UV-Vis Genesys (Modelo 10S) localizado no Laboratório de Físico-química/ICE/UFAM, na faixa de comprimento de onda de 400 a 800nm. O efeito do pH nos corantes com mudanças de coloração também foi investigado pelas propriedades ópticas.

2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TR)

Os espectros de infravermelho dos corantes naturais foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FTIR (sigla do inglês *Fourier Transform Infraed Spectrophotometer*) Shimadzu modelo IRTracer-100 localizado no Laboratório de Eletroquímica e Energia (LEEN)/ICE/UFAM, usando o módulo ATR-8200HA com placa de seleneto de zinco (ZnSe) como porta amostra na faixa de pH 4-9 da amostra. Foi depositado a solução corante no porta amostra e esperou-se a evaporação do solvente. Foram realizadas medidas na faixa de 600 a 4000 número de ondas (cm^{-1}), acumulando 60 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente.

2.3 Preparação dos filmes

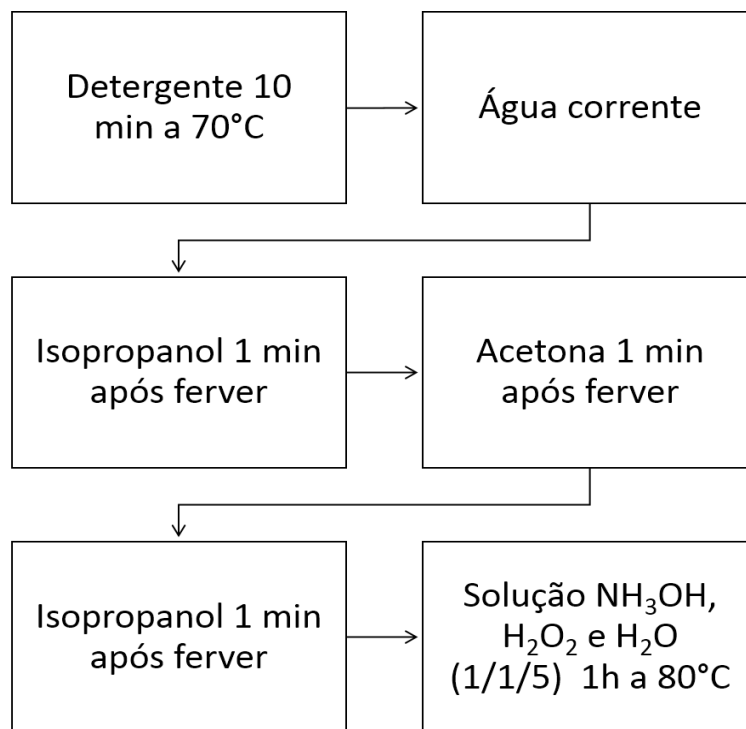
2.3.1 Limpeza dos substratos de FTO

Como óxido condutor transparente foi utilizado o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) da marca Sigma Aldrich e para cada célula foi utilizado substrato com dimensão de $3,0 \text{ cm}^2$.

Antes da deposição ocorreu a limpeza e o tratamento dos substratos. A limpeza dos substratos de FTO foi efetuada conforme o esquema da Figura 12, através de imersão em detergente diluído a 70°C por 10 min, lavagem com água corrente, água Milli-Q, álcool isopropílico durante 1 min após ferver, acetona 1min após ferver, álcool isopropílico durante 1 min após ferver e água Milli-Q, respectivamente. Após a limpeza do substrato, foi feito o tratamento da superfície do FTO com uma solução de peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônio e água (1/1/5) a 80°C durante 1 hora. Após esta

etapa, os substratos foram armazenados em solução hidroalcoólica (1/1) até a deposição dos filmes de TiO_2 .

Figura 12- Limpeza do substrato de FTO



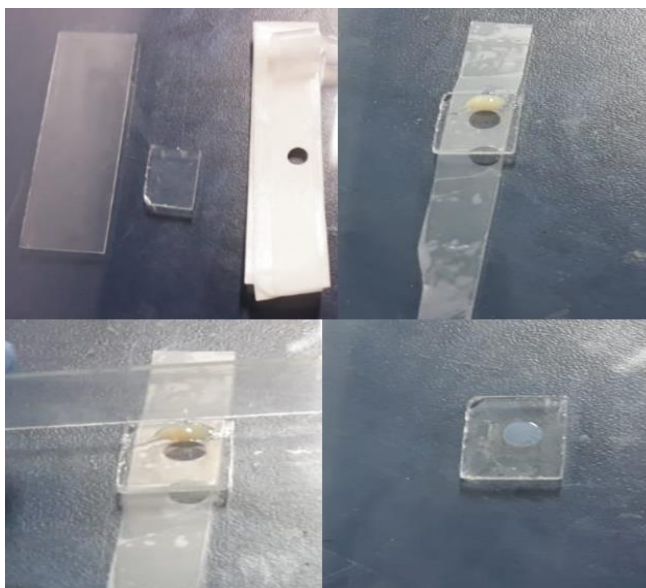
Fonte: O autor (2019).

2.3.2 Preparação do fotoeletrodo corante/ TiO_2 /FTO

Os filmes de TiO_2 foram depositados sobre um substrato com uma camada fina de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) sobre um vidro (marca Solaronix®). A deposição da camada de TiO_2 foi realizada pela técnica *doctor blade* utilizando pasta TiO_2 da marca Solaronix® T/SP com tamanho de partícula de 15-20nm.

A técnica *doctor blade* foi realizada fazendo um furo em uma fita adesiva e colocado sobre a superfície do FTO, então colocou-se um excesso de pasta no buraco feito na fita adesiva e espalhou-se com uma placa de vidro e em seguida retirou-se cuidadosamente a fita adesiva obtendo um filme com a pasta com a mesma espessura da fita, conforme a Figura 13.

Figura 13 -Preparação do filme por *doctor blade* antes da sinterização



Fonte: O autor (2019).

Após a deposição, os filmes passaram por três patamares de temperatura, 325°C (15 min), 500°C (30 min) e 30°C em forno mufla com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ conforme descrito por Cabau *et.al* (2015), com adaptações. Com isso obteve-se um filme de espessura de poucos micrômetros de fase anatase.

Após a confecção da camada coletora de elétrons, fez-se a sensibilização do TiO₂ com os corantes naturais extraídos. Para tanto, deixou-se o substrato mergulhado dentro da solução corante por um determinado período (variando de minutos a algumas horas). Em seguida, o fotoânodo foi lavado com etanol para retirada do excesso de corante.

A espessura do filme de TiO₂ obtido foi medida por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, locado no Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica/INPA, em que se fez um corte no meio do filme TiO₂/FTO para obtenção da imagem da seção transversal do filme. A espessura foi medida utilizando o programa de software Imagej.

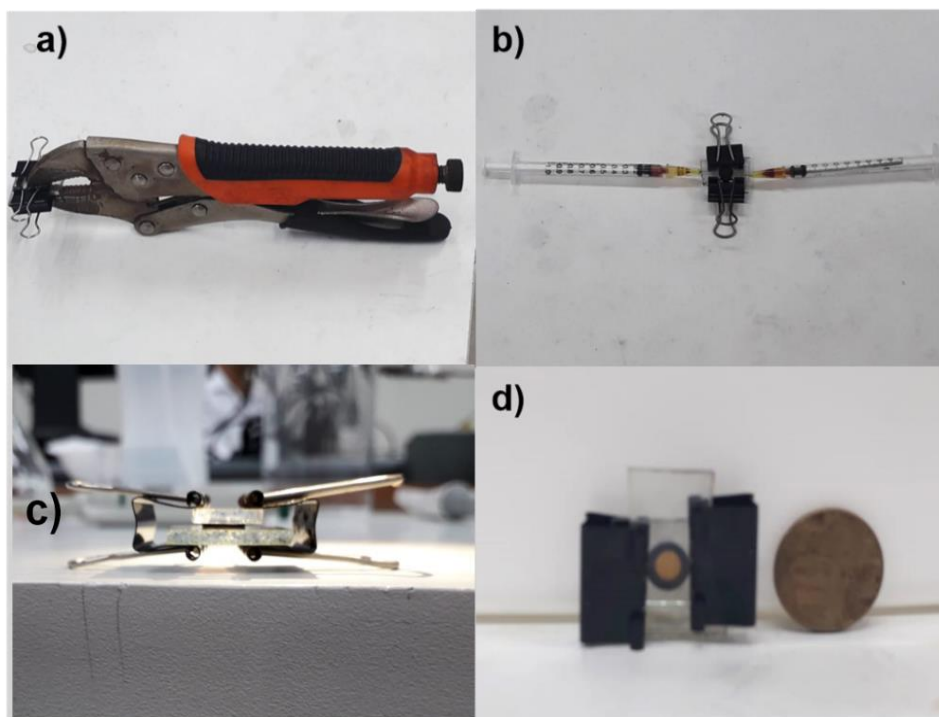
2.4. Construção dos Dispositivos Fotovoltaicos

Para a avaliação da resposta fotovoltaica foi construído um dispositivo no qual um anel oring de viton contendo duas agulhas transpassadas por suas paredes foi posicionado sobre o fotoânodo (TiO₂/FTO) em volta do filme de TiO₂. Após isto, um segundo substrato contendo a platina depositada termicamente sobre FTO (cátodo),

formando um sanduíche entre fotoânodo e cátodo, espaçados pelo oring de viton. Os dois substratos foram prensados com auxílio de um alicate de pressão para prender o anel de borracha e presos por duas presilhas metálicas, a fim de estabelecer uma vedação nas interfaces anel/ TiO_2 e anel/Pt. Imagens obtidas por câmera digital do processo de montagem das células podem ser vistas na Figura 14. O eletrólito foi inserido na célula com o auxílio das duas seringas para que ficasse sem formação de bolhas de ar dentro do oring de viton, formando o dispositivo.

O eletrólito utilizado foi composto por um par redox contendo I^-/I_3^- , preparado através de uma solução contendo $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodeto de potássio (KI) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodo (I_2) em acetonitrila (padrão analítico) (marca BIOTEC).

Figura 14 - Imagens do processo de construção das células. **a)** colocação da presilha para manter prensado o oring de viton entre o TiO_2 e contraeletrodo de platina com auxílio de um alicate de pressão. **b)** vista frontal da célula com o oring transpassado pelas duas agulhas e prensado entre os dois eletrodos, uma agulha injeção de eletrólito e outra para retirada de bolha de ar e reservatório para derramamento do eletrólito. **c)** vista lateral da célula montada após a retirada das agulhas, parte superior: vidro/FTO/ TiO_2 , central: oring de viton com o eletrólito e inferior: vidro/FTO/Pt. **d)** comparação dimensional do dispositivo com uma moeda nacional de dez centavos

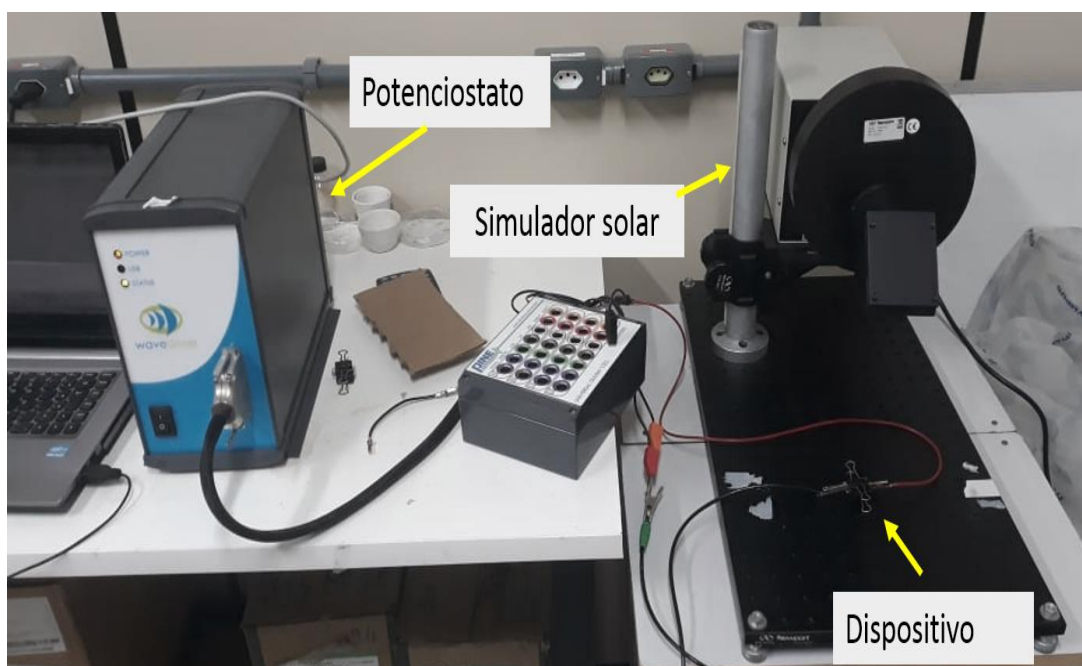


Fonte: O autor (2019).

2.5 Avaliação do Desempenho

A avaliação de desempenho do dispositivo foi realizada fazendo a curva de corrente em função do potencial dos dispositivos fotovoltaicos na presença de radiação solar. A radiação solar foi obtida utilizando um simulador solar da marca Oriel®, locado no Laboratório de Bioeletrônica e Analítica (LABEL)/Central Analítica/UFAM com intensidade de radiação de $100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ e o espectro solar AM 1,5 (1,5 massa de ar). O espectro AM 1,5 corresponde à distribuição espectral da irradiação solar ao nível do mar depois de passar 1,5 vezes a atmosfera. Estas condições são muitas vezes referidas como 1 sol. O potencial foi aplicado e a corrente foi medida por meio de potenciostato da marca PINE modelo WaveDriver® 10, através da voltametria de varredura linear. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. O arranjo para a medida das curvas J-V das células solares é mostrado na Figura 15.

Figura 15- Imagem do arranjo para medição das curvas J-V



Fonte: O autor (2019).

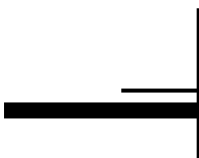
Antes da medida foi verificado o V_{oc} sob iluminação do dispositivo durante 60 s ou até obter um valor constante, e este foi o potencial máximo aplicado até a medição da corrente de I_{sc} .

A curva I-V foi obtida utilizando a técnica voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1} . A área ativa da célula foi de $0,152 \text{ cm}^2$ e foi utilizada para normalizar a fotocorrente obtendo curvas J-V (densidade de fotocorrente em função do potencial).

A partir destas medições, foram determinados os parâmetros elétricos: densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), fator de preenchimento (ff) e eficiência global de conversão (η) do dispositivo.

2.6 Estudo da agregação de moléculas dos fotossensibilizadores

Foi estudado vários tempos de sensibilização dos corantes naturais em filme de uma única camada de TiO_2 . Para tanto, foi deixado o fotoânodo submerso na solução corante nos tempos analisados (variando nos tempos de 0,5, 1, 1,5, 3, 4 horas de sensibilização) para cada corante. O objetivo deste estudo foi encontrar o melhor tempo de sensibilização do filme de TiO_2 avaliando os parâmetros elétricos do dispositivo conforme o **item 2.3.2**.



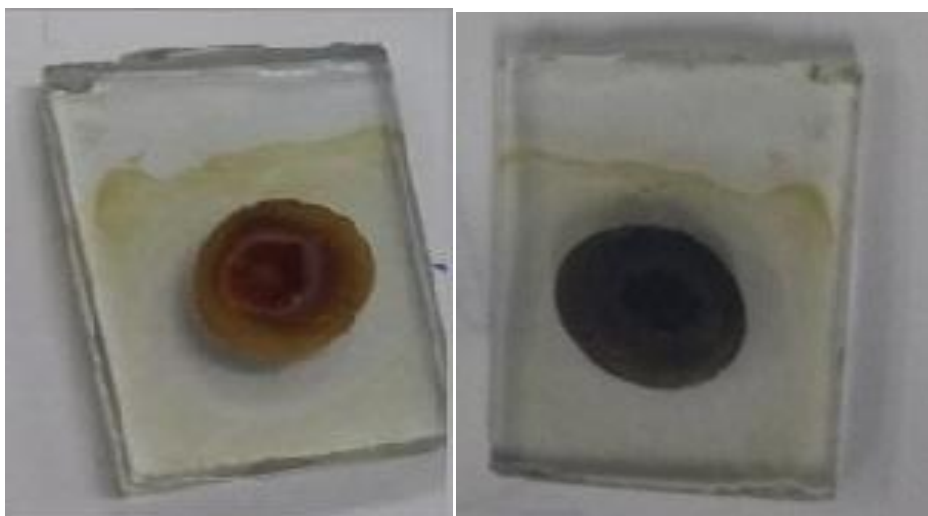
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3

3.1 Análise preliminar dos corantes

O corante da casca de *Myrcia sylvatica* foi exposto em vapor de amônia em um ambiente fechado, isso devido ao conhecimento prévio adotado pelos ribeirinhos no uso do corante. A Figura 16 mostra a modificação do filme corante antes e depois da presença de amônia. Pode-se observar um escurecimento intenso do corante com a alteração do meio.

Figura 16 - Filme de *Myrcia sylvatica* antes e depois da exposição ao vapor de amônia.

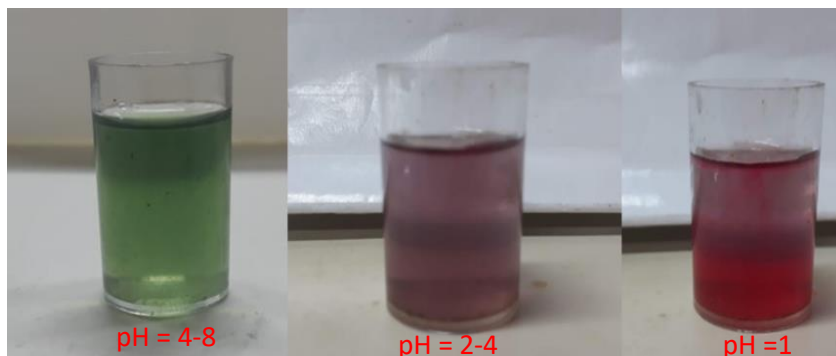


Fonte: O autor (2019).

A característica apresentada pelo corante de *Myrcia sylvatica* torna-se importante para investigação em CSSC. E com a possível mudança da coloração através da mudança do pH do meio foi possível investigar se houve ganhos em termos de corrente e potencial da célula. Em meio ácido este corante apresentou turbidez perdendo formando agregados sólidos.

Os testes preliminares em diferentes pH para o corante de *Byrsonima duckeana* mostrara nenhuma dependência da coloração com acidez ou basicidade do meio. Já o corante obtido das folhas da *Scutellaria purpurascens* apresentou grande variação da solução em diferentes pH, uma coloração verde-escura na faixa de pH=4-8 (inclui o pH de extração, 6), coloração violeta foi observada na faixa de pH=2-4 e em meio mais ácido (pH=1) uma leve coloração rósea prevaleceu (FIGURA 17).

Figura 17- Variação de cores em função do pH das folhas de *Scutellaria purpurascens*



Fonte: O autor (2019).

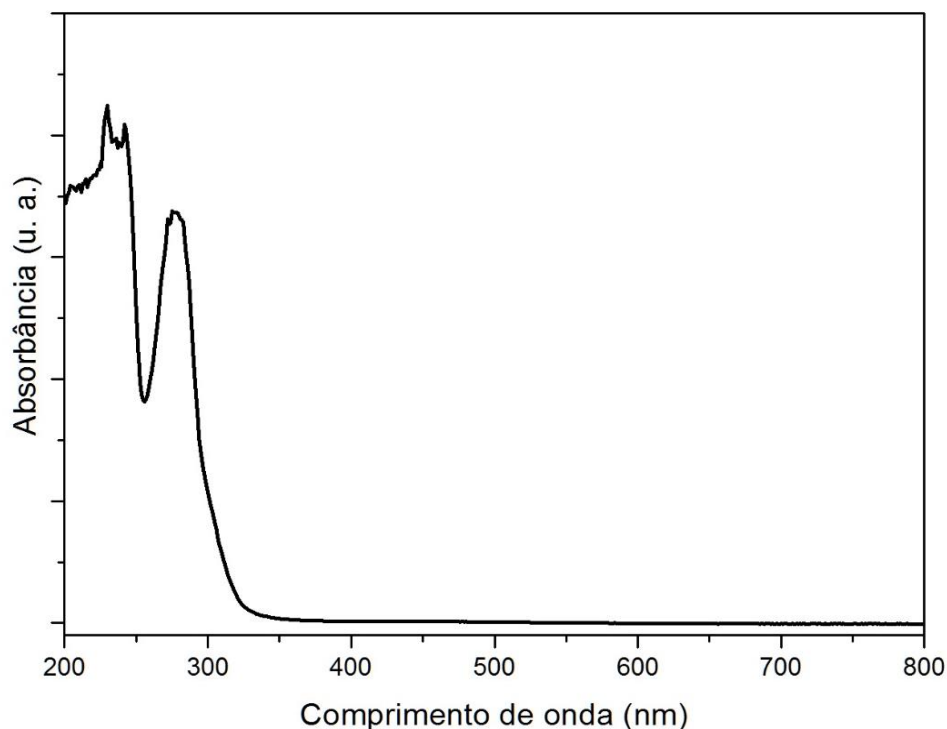
3.2 Análise de Espectrofotometria UV-vis dos corantes

Foram realizados os estudos ópticos dos corantes para verificar o espectro de absorção, sendo sua análise fundamental para aplicabilidade em CSSC.

No material corante de *Myrcia sylvatica* foi realizado a leitura do espectro na região ultravioleta, devido a necessidade se entender a região para visualizar as bandas de absorção do corante. O espectro na região UV-vis do material corante do extrato aquoso de *Myrcia sylvatica* mostrou bandas de absorção na região de 200 a 325 nm, como pode ser visto na Figura 18. A absorção observada é referente a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ das ligações duplas conjugadas de cadeia curta (PAVIA et al., 2010).

O trabalho de (SILVA PRADO et al., 2017) mostrou que um gráfico de Uv-vis experimental similar ao encontrado na Figura 18, e atribuiu através de estudos teóricos a contribuição individual dos compostos presentes nesta espécie ao aparecimento da absorção na região visível, sendo os compostos principais de interesse fotovoltaico o α -bisabolol e o cadaleno, mostrado na Figura 9. A exposição do corante a amônia não alterou o espectro de absorção de luz.

Figura 18- Espectro de absorção do corante aquoso de *Myrcia sylvatica*



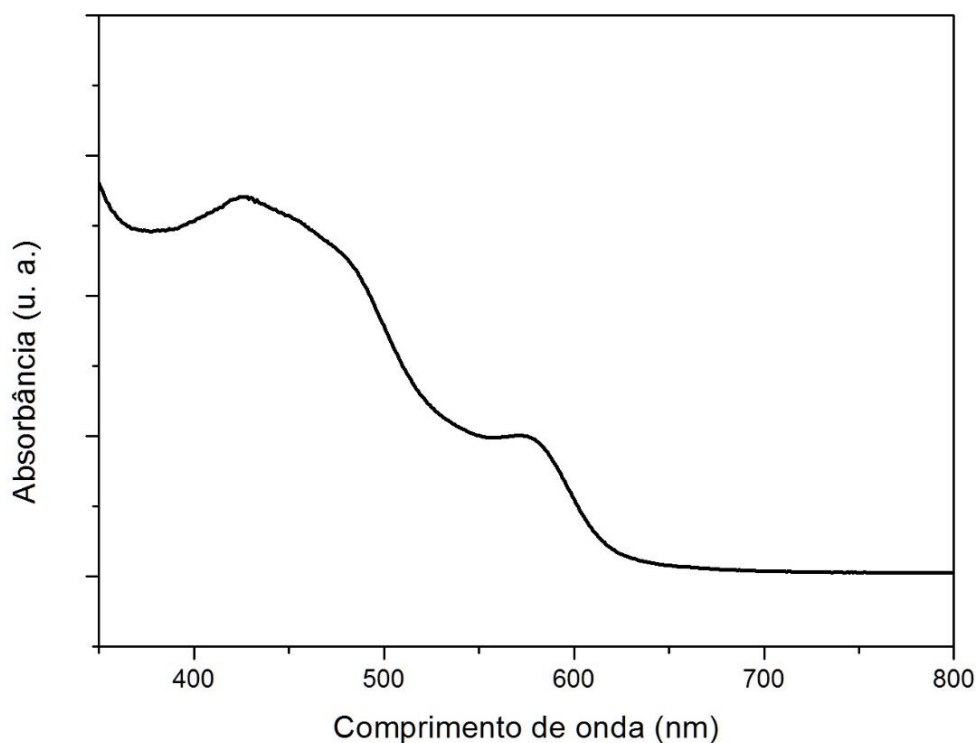
Fonte: O autor (2019)

O espectro da solução etanólica corante da espécie *Byrsonima duckeana* é mostrado na Figura 19. No espectro observa-se duas bandas largas de absorção em 400 a 500nm e 550 a 600nm, com absorções máximas de 440 e 570nm, respectivamente. Evidencia-se uma grande faixa do espectro visível podendo ser absorvida pelo corante. A absorbância em 440 nm é relativo à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ de uma extensa cadeia contendo ligações duplas conjugadas e/ou com estruturas cíclicas insaturadas presentes (PAVIA et al., 2010). Já absorbância em 570 nm podendo ser relativo à presença de um grupo auxocromo com ressonância a cadeia conjugado de duplas fazendo uma absorbância de menor energia, sendo assim é relativo à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ (PAVIA et al., 2010).

A grande faixa de absorção na região do visível confirma um dos critérios fundamentais para aplicação em CSSC. Essas absorções são características de grupos fenólicos, em especial de antocianinas em que várias delas são descritas na literatura na composição da casca da *Byrsonima duckeana* como a rutina, isoramnetina e a quercetina, e as bandas também podem estar relacionadas a seus derivados (GOKILAMANI et al., 2013; PHINJATURUS et al., 2016). Mas os derivados

de antocianinas com conjugações extensas, que deslocam o pico para região do vermelho, são mais possíveis para explicar a grande banda de absorção apresentada.

Figura 19 - Espectro de absorção UV-vis do extrato etanólico de *Byrsonima duckeana*

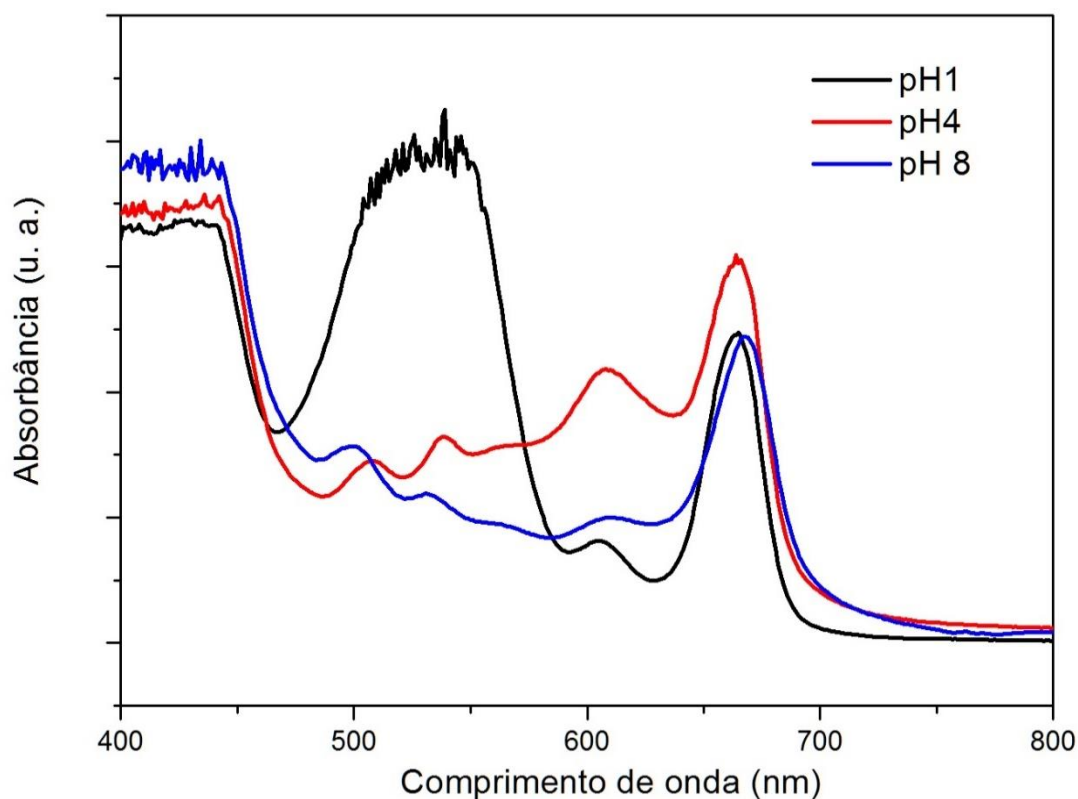


Fonte: O autor (2019)

O espectro de absorção no visível da solução etanólica corante das folhas da *Scutellaria purpurascens* é mostrado na Figura 20. Foram analisados os espectros de absorções das três cores representadas pelos diferentes valores de pH. Para todos os pH observa-se duas bandas intensas na região em torno de 400 e outra de 670nm. Representa uma transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ com grupos auxocromos presente, essas bandas são características da clorofila-a e clorofila-b, respectivamente (ZHOU et al., 2011). A clorofila na planta tem a característica de absorver luz solar e auxiliar na produção de carboidratos. Tem uma estrutura rica em elétrons e teoricamente capaz de conseguir injetar elétrons na BC do TiO_2 . Sua utilização em CSSC já vem ser estudada através de diferentes plantas. E a presença da clorofila não foi influenciada pelo pH, logo a mudança deve ser atribuída as mudanças na região de 450 a 640 nm. Nesta região encontram-se as principais absorções de flavonoides, em especial, das antocianinas. Mas em $\text{pH}=1$ é onde se observa a maior banda de absorção em relação as demais, neste pH há uma grande banda larga de absorção

no visível na região de 535 nm. Este pico de absorção de corantes naturais está relacionado à presença de antocianina.

Figura 20- Espectro de absorção UV-vis do extrato etanólico de *Scutellaria purpurascens*



Fonte: O autor (2019)

Logo em pH=1 a reação de protonação da antocianina foi mais adequada para que ela absorvesse em uma grande banda no visível. Pelas observações das propriedades ópticas, a solução etanólica de folhas de *Scutellaria purpurascens* a pH=1 torna-se mais interessante para aplicação em CSSC devido à larga faixa de absorção que não referente a clorofila.

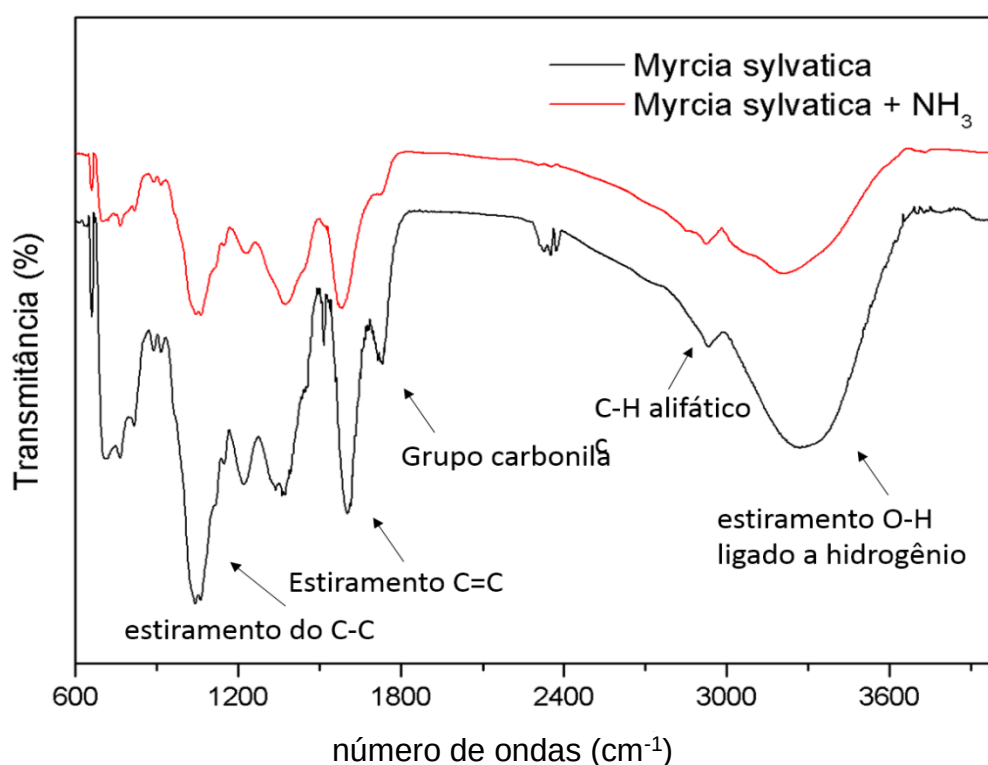
As ligações duplas conjugadas nestes corantes naturais são evidentes devido as absorções nas regiões visíveis que necessitam de uma cadeia insaturada com um auxocromo presente (hidroxila, alcoxi e amina). Isto significa que absorções mais a direção do espectro vermelho evidencia-se, possivelmente, grupos como a carbonila em ressonância com a cadeia insaturada (PAVIA et al., 2010). E isto é importante para a CSSC, além da absorção na faixa do visível necessária, o corante precisa ter um transporte eletrônico intramolecular adequado.

3.2 Espectros de IV-TF dos corantes

A adsorção de corantes na superfície do TiO_2 é possibilitada por grupos funcionais específicos, como já mencionado anteriormente. A espectroscopia de IV-TF é uma técnica que permite verificar os principais grupos funcionais presentes em uma amostra, especificamente neste estudo, ajuda na compreensão e verificação dos principais grupos funcionais que podem interagir com o TiO_2 .

Os espectros de IV-TF do corante aquoso de *Myrcia sylvatica* antes e depois da presença de amônia são apresentados na Figura 21. Com isso buscou-se identificar os principais grupos funcionais presentes no extrato corante bem como alterações ocasionadas pela exposição à amônia para verificar se ocorreram mudanças importantes de grupos funcionais no corante.

Figura 21 - Espectros de IV-TF do corante aquoso de *Myrcia sylvatica* antes e depois da exposição a NH_3 .



Fonte: O autor (2019).

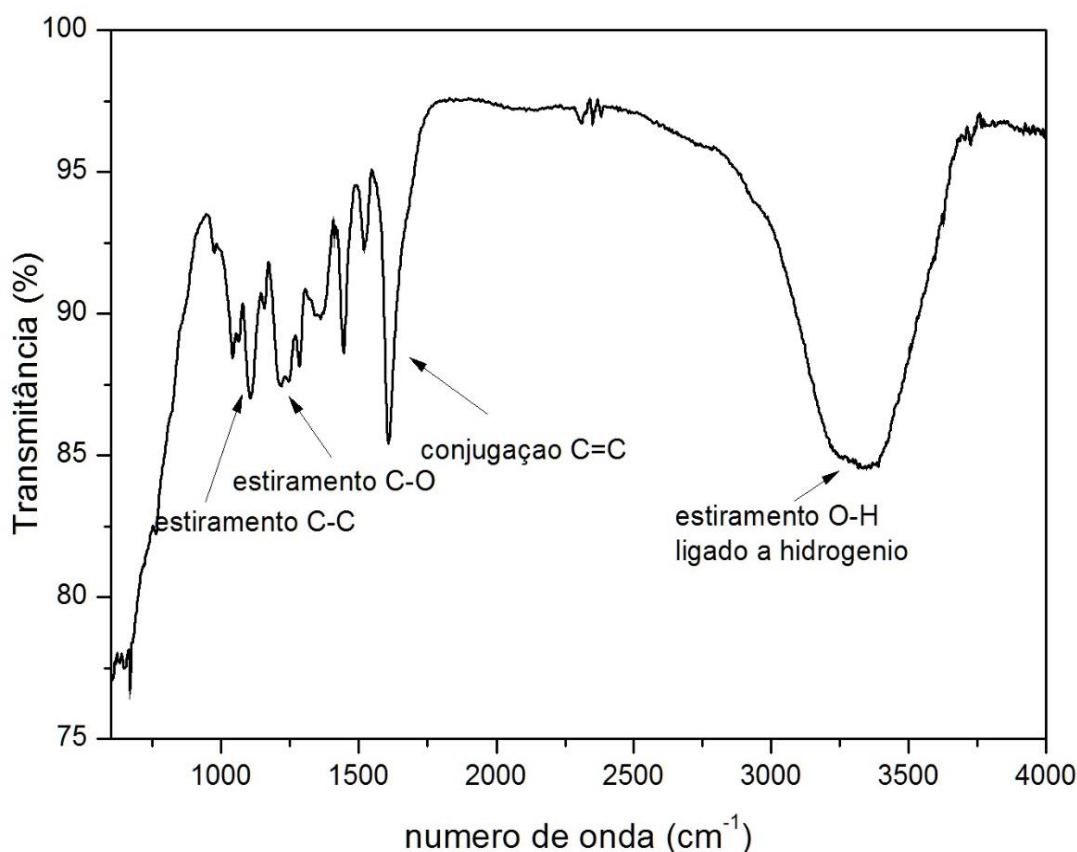
As bandas fortes observadas em 1100 e 1610 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração estiramento simétrico do C-C e C=C, respectivamente (PAVIA et al., 2010)

Os picos em 1715, 2920 e 3200-3400 cm^{-1} são atribuídos ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), C-H alifático e grupo hidroxila (OH), respectivamente (PAVIA et. al, 2010). As demais absorções correspondem a modos vibracionais menos importantes para citar nesta discussão devido a indicação de outros modos de vibracionais dos grupos funcionais. Como pode-se observar no espectro de infravermelho da solução corante de *Myrcia sylvatica* antes da exposição da amônia há presença de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e hidroxila (OH) que podem formar ligação com os sítios ativos do oxigênio com a superfície do TiO_2 , como mostra o modelo da Figura 22.

Desta forma a interação poderia ocorrer por ligação monodentado ou bidentado via seus grupos hidroxila e carbonila. Após a exposição a amônia podemos observar o grupo carbonila sendo retirado. Este fato indica a perda da possibilidade de uma ligação com TiO_2 quando a mesma for sensibilizada.

O espectro de IV-TR do corante etanólico da casca de *Byrsonima duckeana* é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de IV-TF do corante etanólico de *Byrsonima duckeana*

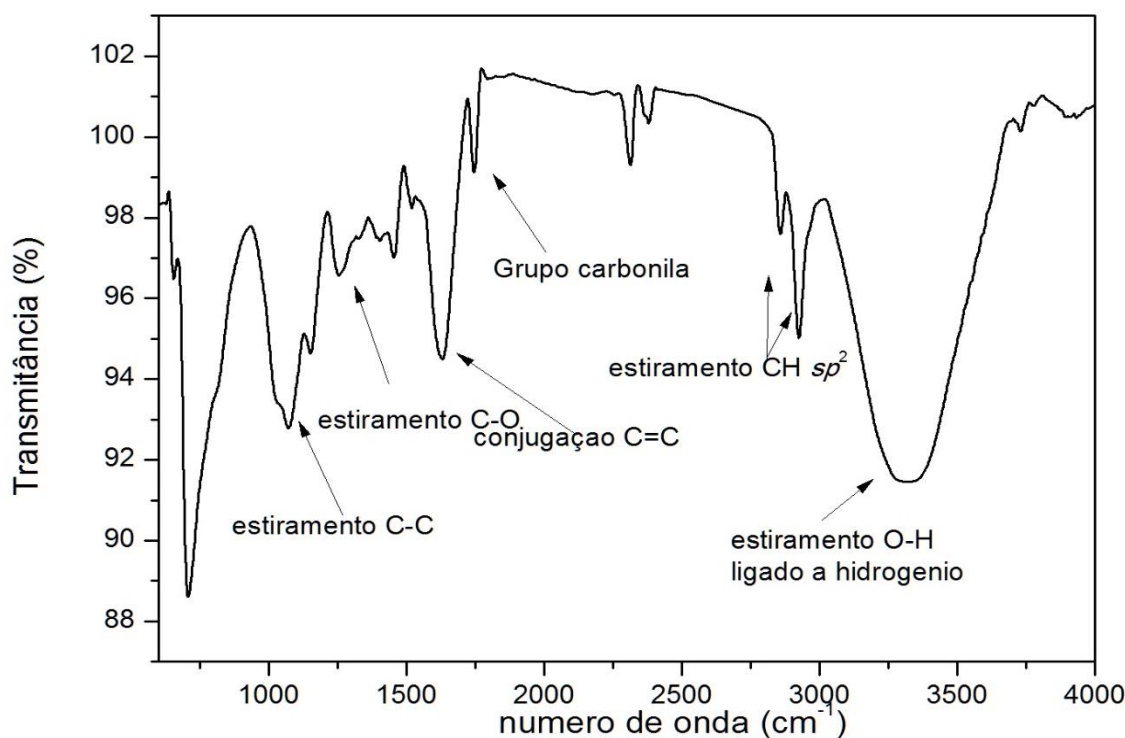


Fonte: O autor (2019).

As bandas fortes observadas em 1100 e 1610 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração estiramento simétrico do C-C e C=C. O pico em 3200-3800 cm^{-1} é atribuído ao grupo hidroxila (OH), respectivamente (PAVIA et. al, 2010). Pela ausência do grupo carbonila no espectro IV-TR, a forma com que este corante natural poderia sensibilizar o TiO_2 seria por uma possível ligação de coordenação monodentada via seu grupo hidroxila disponível.

O espectro de IV-TR da espécie *Scutellaria purpurascens* é mostrado na Figura 23. As bandas fortes observadas em 1100 e 1610 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração estiramento simétrico do C-C e C=C, respectivamente. Os picos em 1710, 2920 e 3200-3800 cm^{-1} são atribuídos ao grupo carbonila (C=O), C-H alifático e grupo hidroxila (OH), respectivamente. Logo, há possibilidade de interação com TiO_2 os grupos carbonila e hidroxila.

Figura 24 - Espectro de IV-TF do corante etanoico de *Scutellaria purpurascens*



Fonte: O autor (2019).

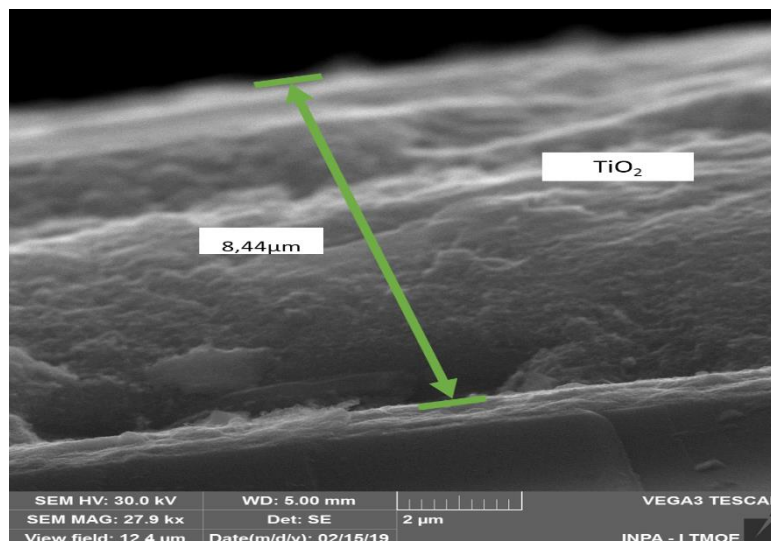
A análise dos principais grupos funcionais presentes através do IV-TF nos corantes, revelou possibilidades de interação com TiO_2 que somadas aos resultados obtidos na espectrofotometria UV-vis, possibilita a aplicação desses corantes

amazônicos em CSSC. No corante de *Myrcia sylvatica* sem a exposição em amônia devido a perda do grupo carbonila e a *Scutellaria purpurascens* mostrou-se mais interessante para estudo utilizando o pH=1 devido a modificação dos demais pH com surgimento de uma banda intensa de absorção na região do visível diferente da clorofila.

3.3 Curvas de J-V da CSSC de *Myrcia sylvatica*

A espessura do filme de TiO_2 , obtido por *doctor blade* por meio da micrografia da seção transversal do eletrodo, foi de aproximadamente 8,4 μm , mostrado na Figura 24.

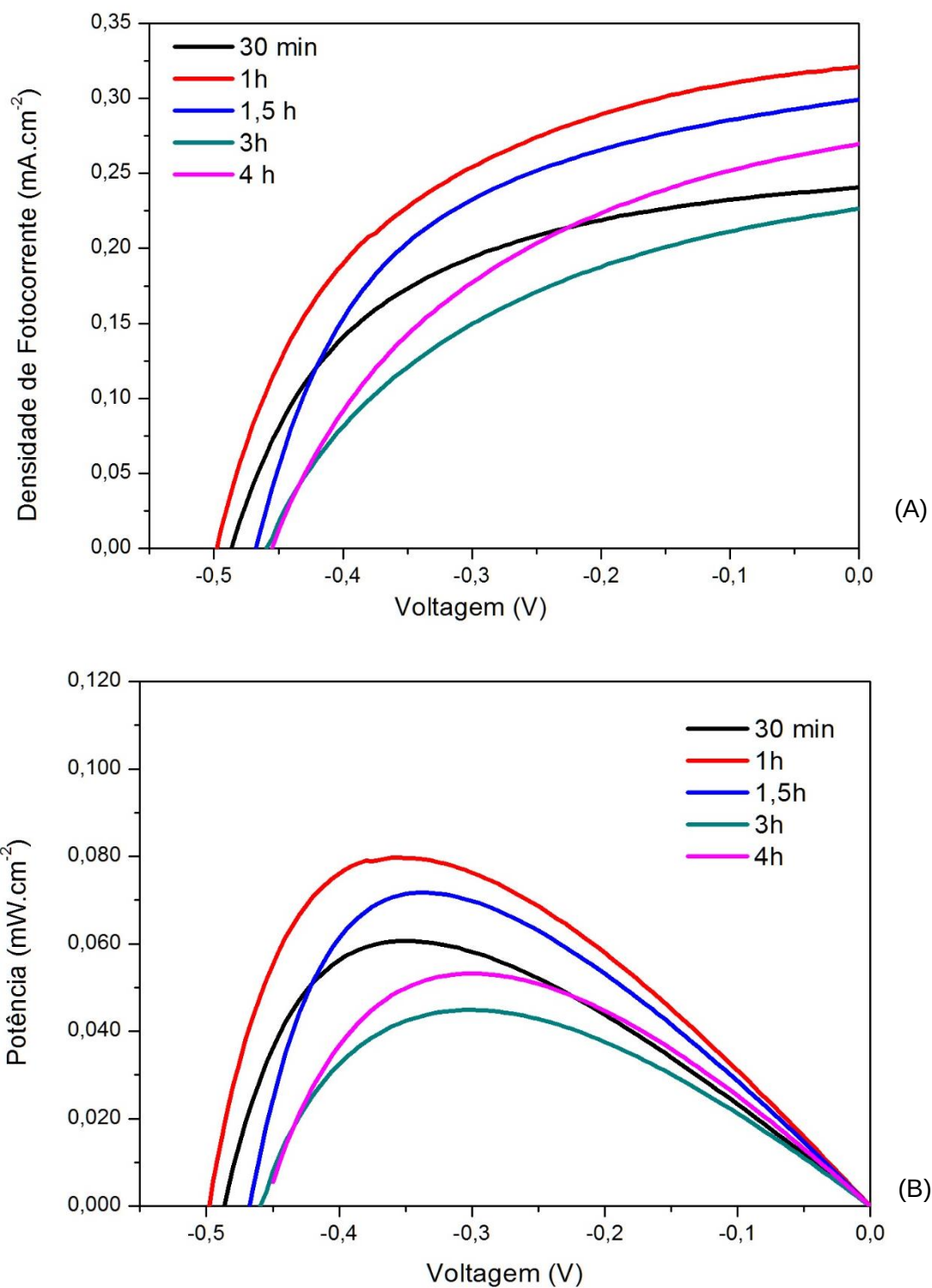
Figura 24 - Seção transversal do filme de TiO_2 obtido por *doctor blade*



Fonte: O autor (2019)

As respostas de fotocorrente e fotovoltagem foram aprimoradas por meio dos tempos de sensibilização do TiO_2 , visto que um grande tempo de sensibilização pode ocasionar grandes perdas na injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 e consequência recombinação de elétrons são ocasionadas pela autoagregação do corante e resistência elétrica com grande espessura do filme de corante formado. A Figura 25 (A e B) mostra a curva J-V e Potência versus potencial da célula sensibilizada pelo corante aquoso de *Myrcia sylvatica*.

Figura 25 - Curvas de J-V (A) e potência versus potencial (B) da CSSC utilizando o corante *Myrcia sylvatica* em função do tempo de sensibilização.



Os parâmetros fotovoltaicos, incluindo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), ff e eficiência de conversão de energia (η) correspondentes às CSSC em diferentes tempos de sensibilização no corante *Myrcia sylvatica* estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros fotoelétricos das células CSSC sensibilizadas pelo corante de *Myrcia sylvatica* em diferentes tempos de sensibilização: potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), Potência máxima ($P_{m\acute{a}x}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η).

$T_{sensibilização}$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW.cm ⁻²)	ff	η (%)
30 min	0,48	0,24	0,061	0,53	0,06
1 h	0,50	0,32	0,080	0,50	0,08
1,5 h	0,46	0,30	0,072	0,52	0,07
3h	0,45	0,23	0,041	0,40	0,04
4h	0,45	0,27	0,053	0,44	0,05

Pode-se verificar que a utilização do corante de *Myrcia sylvatica* em CSSC apresentou baixos resultados de η , logo baixa eficiência na injeção elétrons na BC do TiO₂. Esse resultado não é incomum para corante natural aplicado em CSSC. Seus valores de ff mostraram que até o tempo de sensibilização de 1,5h a agregação de moléculas de corantes não aumentou a resistência da célula. A melhor fotoresposta do dispositivo foi alcançada com 1 hora de sensibilização, o que é relativamente curto do ponto de vista prático. Mas numericamente não houve mudança brusca nos valores de V_{oc} e J_{sc} durante os tempos de sensibilização.

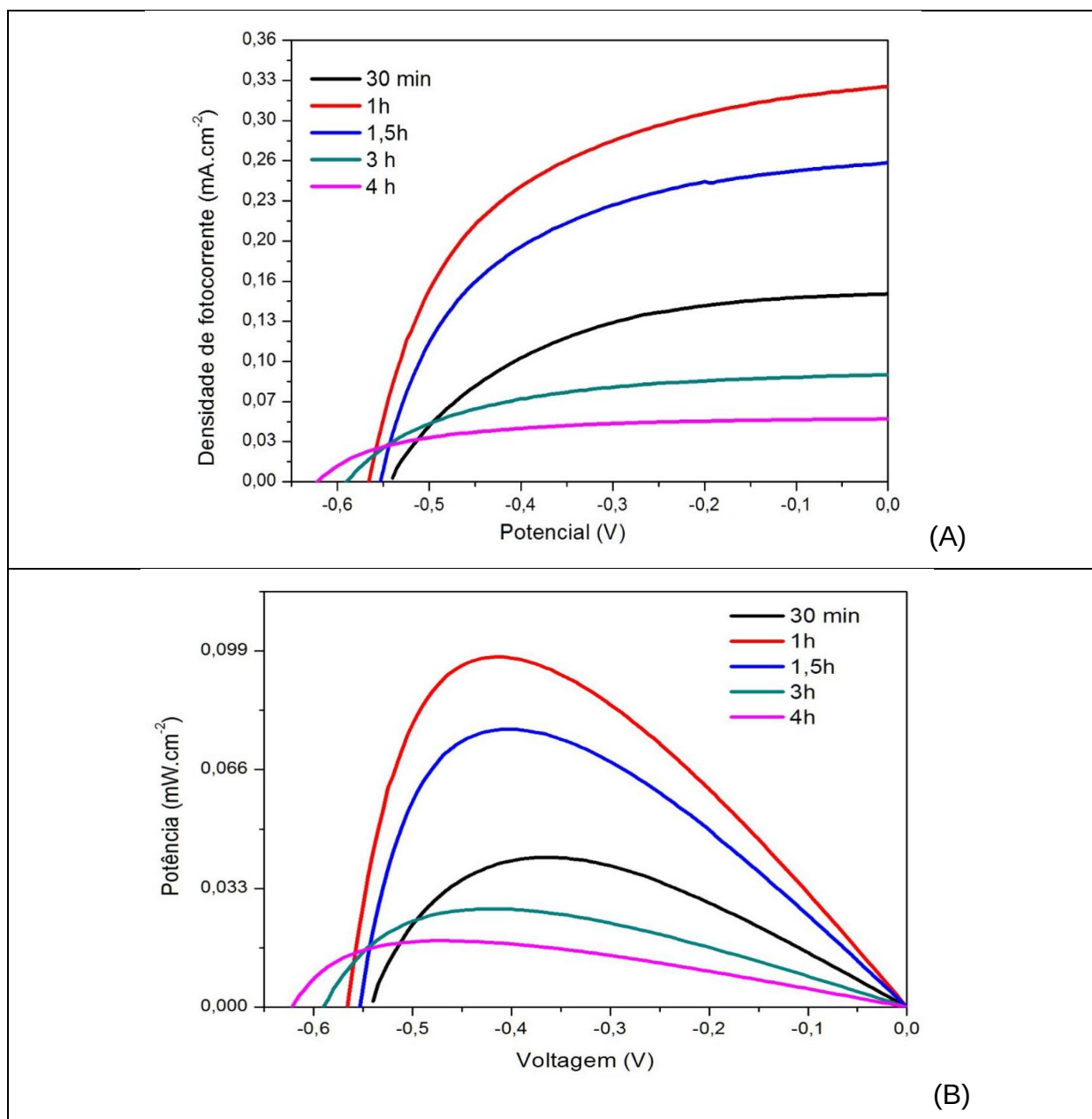
A eficiência da injeção de elétrons pode ser influenciada pela agregação de moléculas de corante na superfície do óxido metálico. O melhor tempo de sensibilização, relacionado com a rapidez de injeção de elétrons na BC do TiO₂ no caso de 1 hora, a partir deste tempo a demora na injeção de elétrons aumentou a recombinação de cargas de corantes nos níveis energéticos de LUMO para HOMO.

3.4 Curvas de J-V da CSSC de *Byrsonima duckeana*

A CSSC por corante da casca de *Byrsonima duckeana* apresentou as características fundamentais para aplicação neste tipo de dispositivo, fatos comprovados pela espectroscopia de UV-vis e IV-TF. A adsorção do corante na

superfície do TiO_2 foi rápida. O tempo de adsorção do corante na superfície foi estudada e os resultados das curvas J-V estão presentes na Figura 26 (A e B).

Figura 26- Curvas de J-V (A) e potência versus potencial (B) das CSSC utilizando o corante *Byrsonima duckeana* em função do tempo de sensibilização



Fonte: O autor (2019).

Os parâmetros fotovoltaicos, incluindo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), ff e eficiência de conversão de energia (η)

correspondentes às CSSCs em diferentes tempos de sensibilização no corante *Byrsonima duckeana* estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros fotoelétricos das células DSSC sensibilizadas pelo corante de *Byrsonima duckeana* diferentes tempos de sensibilização: potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), potência máxima ($P_{máx}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η).

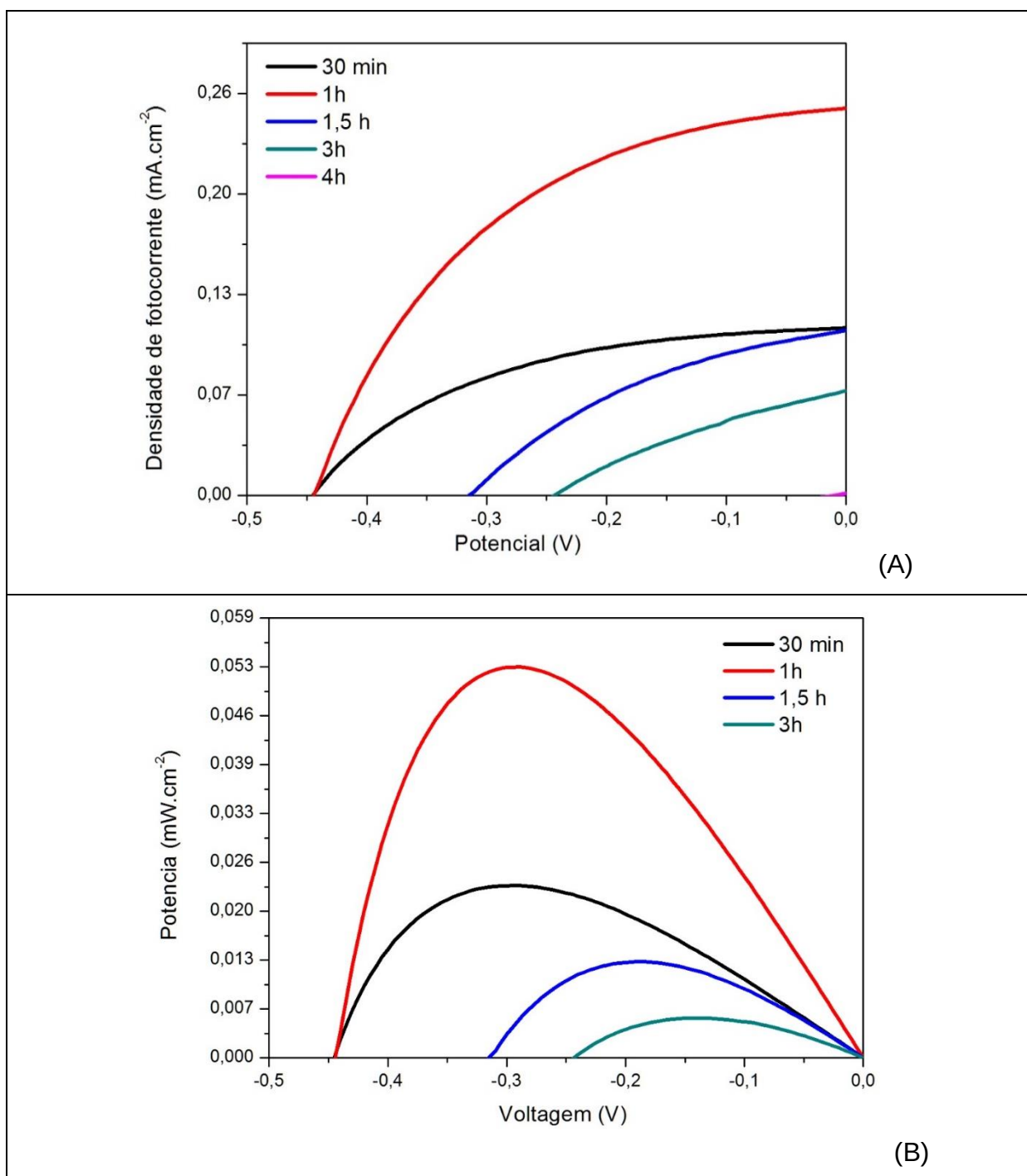
$T_{sensibilização}$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	$P_{máx}$ (mW.cm ⁻²)	ff	η (%)
30 min	0,54	0,15	0,041	0,51	0,04
1 h	0,56	0,32	0,097	0,54	0,1
1,5 h	0,55	0,26	0,071	0,50	0,07
3h	0,59	0,09	0,027	0,51	0,03
4h	0,61	0,05	0,018	0,59	0,02

A eficiência da CSSC sensibilizada por corante de *Byrsonima duckeana* atingiu nível de 0,1% com tempo de sensibilização de 1 hora. O resultado de eficiência é baixo, mas mostrou-se superior aos outros tempos verificados. A forma da curva manteve-se próxima de 50% dentro dos tempos estudados. Os valores de V_{oc} e J_{sc} foram influenciados pelo tempo de sensibilização para este corante após 4 h de agregação houve ganho no potencial, mas uma perda significativa na corrente. Neste corante atingiu o valor de V_{oc} de 610 mV, sendo apreciável para este tipo de CSSC. Mas os valores de J_{sc} foram muito baixos, não sendo eficiente a conversão da energia solar em elétrica. Possivelmente, ocorreu impedimento estérico das moléculas com níveis desocupados pela demais presentes evitando a regeneração do corante, diminuindo a injeção de elétrons.

3.5 Curvas de J-V da CSSC de *Scutellaria purpurascens*

O corante das folhas da *Scutellaria purpurascens* foi aplicado na CSSC utilizando o pH=1 devido a sua intensa absorção do espectro visível revelado pela análise de espectroscopia de UV-vis. A aplicação em diferentes tempos de sensibilização revelou o papel da adsorção de moléculas presentes no corante no semicondutor e evidenciando o melhor tempo neste estudo. Os resultados elétricos estão presentes na Figura 27 (A e B).

Figura 287 - Curvas de J-V (A) e potência versus potencial (B) das CSSC utilizando o corante *Scutellaria purpurascens* em função do tempo de sensibilização.



Fonte: O autor (2019).

Os parâmetros fotovoltaicos, incluindo a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), voltagem de circuito aberto (V_{oc}), ff e eficiência de conversão de energia (η) correspondentes às CSSCs em diferentes tempos de sensibilização no corante *Scutellaria purpurascens* estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros fotoelétricos das células DSSC sensibilizadas pelo corante de *Scutellaria purpurascens* tempos de sensibilização: potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), potência máxima ($P_{máx}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η).

$T_{sensibilização}$	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	$P_{máx}$ (mW.cm ⁻²)	ff	η (%)
30 min	0,44	0,11	0,023	0,47	0,02
1 h	0,44	0,25	0,053	0,48	0,05
1,5 h	0,31	0,11	0,013	0,38	0,01
3h	0,24	0,07	0,008	0,48	0,008

O corante natural a base das folhas de *Scutellaria purpurascens* apresentou a menor eficiência dentre os três corantes naturais investigados. As curvas obtidas apresentaram ff abaixo dos 50%, o que não ocorreu nos corantes de *Myrcia sylvatica* e *Byrsonima duckeana*, e isto é devido à maior resistência e maiores recombinações nesta célula. Muito embora os valores estejam coerentes com a literatura na utilização de clorofila. Em tempos sensibilização mais longos as perdas de eficiência foram mais evidentes neste corante. O melhor tempo investigado foi de 1 hora de sensibilização, mas ainda insuficiente para aplicação em CSSC. Um dos componentes dominantes verificados são os pigmentos de clorofila que têm menos interação com o filme de TiO_2 , resultando em insuficiente transferência de elétrons. A presença de dois pigmentos diferentes nesse dispositivo, o corante de antocianina e clorofila extraído de *Scutellaria purpurascens* pode ter prejudicado o desempenho do dispositivo.

Observando a Figura 28 A e B observa-se que no início (30min) da sensibilização do TiO_2 até o $t=1h$ não houve modificação no valor de V_{oc} e sim redução dos níveis de J_{sc} , isso marca o início da dificuldade de regeneração do corante adsorvido pelo I^- . Seguindo por um tempo de maior recombinação do corante, diminuindo o valor de V_{oc} . E maiores agregação de moléculas aumentaram ainda mais as perdas pela recombinação no dispositivo, impedindo o fluxo de elétrons através do circuito externo.

3.6 Análise dos parâmetros elétricos dos três corantes naturais

Neste estudo, foi construído CSSC com o corante a base de rutênio N3 como sensibilizador de forma semelhante aos testados aos corantes naturais, que produziu

uma eficiência de conversão de 1,56%. Em comparação com a eficiência máxima típica obtida com o N3 de 11%, é razoável dizer que as células solares à base dos três corantes naturais estudados podem ser significativamente melhoradas por meio de modificações do design do dispositivo. Uma tabela comparativa dos parâmetros elétricos das três CSSCs de corante natural e de N3 estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros fotoelétricos das células DSSC sensibilizadas pelos corantes N3, *Myrcia sylvatica* (MS), *Byrsonima duckeana* (BD) e *Scutellaria purpurascens* (SP): potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), potência máxima ($P_{máx}$), fator de preenchimento (ff) e eficiência de conversão de energia (η).

Corante	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	$P_{máx}$ (mW.cm ⁻²)	ff	η (%)
N3	0,76	3,67	1,56	0,56	1,56
MS	0,50	0,32	0,080	0,50	0,08
BD	0,56	0,32	0,097	0,54	0,10
SP	0,44	0,25	0,053	0,48	0,05

O V_{oc} dos corantes naturais ficou em níveis de 0,44 a 0,56 V, uma diferença de 0,20 V para a base de rutênio. Uma possível explicação para esta discrepância está relacionada a maior taxa de recombinação de carga na interface quando se utilizou corante natural no dispositivo. Os valores de ff estão relacionados com as resistências e recombinações presentes na célula, pelos valores comparados na Tabela 4, tanto os valores de ff do corante sintético quanto o natural estiveram numericamente próximos, indicativo de que a eficiência está relacionada com a capacidade de absorção espectral e a separação de cargas dos corantes.

Nos dispositivos analisados utilizando os três corantes naturais amazônicos apresentam rápida sensibilização para obter resultado máximo de eficiência, com 1 hora de sensibilização do TiO₂. Nisto, a continuação do tempo de sensibilização observou-se que as interações intermoleculares entre as moléculas dos corantes afetaram a separação de cargas do corante desenvolvendo enfraquecimento na injeção de elétrons no filme de TiO₂, observada pelas respostas fotoeletroquímicas.

Com a análise dos resultados dos espectros de UV-vis e infravermelho dos corantes naturais, acredita-se que eles tenham predominância de derivados de antocianinas e clorofila (este apenas na espécie de *Scutellaria purpurascens*), que podem apresentar um excesso de grupos carboxílicos e hidroxílicas em suas

estruturas, resultando em impedimento estérico devido a adsorção desordenada na superfície do TiO_2 , e isto está relacionado a baixos valores de J_{sc} e eficiência na conversão de energia (THAVASI et al, 2009). E a agregação do corante também pode estar interligada com esse fato devido à maior possibilidade de ligação de hidrogênio entre os corantes, causando ineficácia na injeção de elétrons.



CONCLUSÃO

Capítulo 4

Neste trabalho, foram extraídos corantes naturais de três plantas disponíveis na região amazônica, da casca de *Myrcia sylvatica*, casca de *Byrsonima duckeana* e a folha de *Scutellaria purpurascens*, e aplicados como sensibilizantes para a DSSC. O estudo dos espectros UV-vis das soluções corantes encontrou absorções características de flavonoides, em especial antocianinas e seus derivados, com picos máximos de absorção 275, 440, 535nm. As soluções corantes extraídas das folhas da espécie *Scutellaria purpurascens* continha antocianina e clorofila (440 e 680nm). Os grupos funcionais presentes nos corantes naturais foram identificados por IV-TF, sendo eles propícios a interagir com a superfície do TiO_2 . Os parâmetros elétricos foram analisados em diferentes tempos de sensibilização do filme de TiO_2 . Em todos a eficiência máxima foi atingida quando foi sensibilizada durante 1 hora. Mas o comportamento dos corantes foi diferente, sendo que para o corante *Scutellaria purpurascens* foi mais evidente a redução dos parâmetros nos tempos de sensibilização. A maior eficiência foi atingida com o corante de *Byrsonima duckeana*, a qual foi de 0,1%. As estruturas presentes nos corantes podem explicar os baixos resultados encontrados, que propiciam maiores recombinações e ineficácia na injeção de elétrons. Quando comparada aos resultados obtidos pelo corante a base de rutênio N3 é interessante pelo dispositivo utilizado, devido ao rendimento ter ficado muito inferior ao da literatura, logo, é sugestivo que um melhoramento na engenharia do dispositivo e utilização de uma camada bloqueadora para minimizar as recombinações de cargas do sistema resultará em aproveitamento melhor destes corantes naturais. Contudo, o estudo foi satisfatório para utilização de corantes extraídos da região amazônica, por sua rica diversidade já conhecida. Faz-se necessário novos estudos de outros corantes da região para explanar melhor a capacidade da região amazônica para CSSC.



REFERÊNCIAS

ALI, B.; KUMAR, A. Development of water demand coefficients for power generation from renewable energy technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 143, p. 470–481, 2017.

AMAO, Y.; YAMADA, Y.; AOKI, K. Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 164, p. 47–51, 2004.

ASLANI, A.; WONG, K. V. Analysis of renewable energy development to power generation in the United States. **Renewable Energy**, v. 63, p. 153–161, 2014.

BADAWY, W. A. A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and Quantum dots. **Journal of Advanced Research**, v. 6, n. 2, p. 123–132, 2015.

BAHETI, A. et al. 2,7-Diaminofluorene-Based Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of Auxiliary Donor on Optical and Electrochemical Properties. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 4910–4920, 2011.

BHOGAITA, M.; SHUKLA, A. D.; NALINI, R. P. Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers. **Solar Energy**, v. 137, p. 212–224, 2016.

BRASIL. Dados Básicos de Energia Elétrica no PDE 2024 Energia Elétrica no Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2024 Indicadores Macroeconômicos e Energéticos No cenário econômico dos estudos do PDE 2024 o Produto Indicadores Macroeconômicos e Energéticos. n. Pde 2024, 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução, LTC, 9ª Ed. 2016

CALOGERO, R. et al., Dye-Sensitized Solar Cells, **Chemical Society Reviews** 2014.

CASTRILLO, A. et al. Inhibition of the nuclear factor kappa B (NF-kappa B) pathway by tetracyclic kaurene diterpenes in macrophages. Specific Effects on NF-kappa B-Inducing Kinase Activity and on the Coordinate Activation of ERK and P38 MAPK. **J. Biol. Chem.** 2001, 276, 15854-15860.,

CHANDLER, D. L. Vast amounts of solar energy radiate to the Earth , but tapping it cost-effectively remains a challenge. n. October, p. 1–3, 2011. disponível em

<https://phys.org/news/2011-10-vast-amounts-solar-energy-earth.html>

CHANG, H. et al. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 606–610, 2010.

CHANG, H.; LO, Y. Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 84, n. 10, p. 1833–1837, 2010.

EUROPEIA, U. **Energia**, 2015. Disponível em: <https://europa.eu/european-union/topics/energy_pt>

EN21. Renewables Global Status Report, 2013

_____. Renewables Global Status Report, 2014

_____. Renewables Global Status Report, 2015

_____. Renewables Global Status Report, 2016

FELDER, F. A. “ Why can ’ t we all get along ? ” A conceptual analysis and case study of contentious energy problems. **Energy Policy**, v. 96, p. 711–716, 2016.

GHANN, W. et al. Fabrication , Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. **Nature Publishing Group**, n. June 2016, p. 1–12, 2017.

GOKILAMANI, N. et al. Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. p. 212–219, 2013.

GONG, J. et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, n. October 2016, p. 234–246, 2017.

GONG, J.; LIANG, J.; SUMATHY, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 5848–5860, 2012.

GUILHON-SIMPLICIO, F. et al. Chemical Composition and Antioxidant, Antinociceptive, and Anti-inflammatory Activities of Four Amazonian Byrsonima Species. **Phytotherapy Research**, 31: p. 1686–1693, 2017.

HAO, S. et al. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. v. 80, p. 209–214, 2006.

HERRMANN, D. et al. CIGS Module Manufacturing with High Deposition Rates and Efficiencies. n. 1, p. 2775–2777, 2014.

HONG, H. et al. Performance assessment of hybrid solar energy and coal-fired power plant based on feed-water preheating. **Energy**, v. 128, p. 830–838, 2017.

HOSSEINI, S. E. et al. A review on green energy potentials in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 533–545, 2013.

HOSSEINNEZHAD, M.; MORADIAN, S. Fruit extract dyes as photosensitizers in solar cells. p. 953–956, 2006.

HUANG, L. et al. Impacts of power generation on air quality in China-part I: An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 121, p. 103–114, 2017.

HUENTELER, J. et al. Why is China's wind power generation not living up to its potential? **Environ. Res. Lett.** 13, 2018.

JAAFAR, H.; AIN, M. F.; AHMAD, Z. A. Performance of *E. conferta* and *G. atroviridis* fruit extracts as sensitizers in dye-sensitized solar cells (DSSCs). p. 891–899, 2018.

KHATIB, T.; MOHAMED, A.; SOPIAN, K. A review of solar energy modeling techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2864–2869, 2012.

KUMARA, N. T. R. N. et al. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, n. April, p. 301–317, 2017.

KUSUMA, J.; GEETHA BALAKRISHNA, R. A review on electrical characterization techniques performed to study the device performance of quantum dot sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 159, n. November 2017, p. 682–696, 2018.

LEAHY, M. et al. International Energy Outlook 2013. 2013.

LEE, N. A. et al. Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of a Cobalt(III/II) Redox Mediator with the 2,6-Bis(8-quinoliny)pyridine Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 23, p. 3843–3849, 2015.

LEE, T. D.; EBONG, A. U. A review of thin film solar cell technologies and challenges. v. 70, n. December 2016, p. 1286–1297, 2017.

LIM, A. et al. Higher Performance of DSSC with Dyes from *Cladophora* sp. as Mixed Cosensitizer through Synergistic Effect. v. 2015, 2015.

MAURYA, I. C. Natural Dye Extracted From *Saraca asoca* Flowers as Sensitizer for TiO₂-Based Dye-Sensitized Solar Cell. v. 138, n. October 2016, p. 1–6, 2019.

MAURYA, I. C.; SRIVASTAVA, P.; BAHADUR, L. Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers *Luffa cylindrica* L. as a natural sensitizer. **Optical Materials**, v. 52, p. 150–156, 2016.

MELOROSE, J.; PERROY, R.; CAREAS, S. World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper No. ESA/P/WP.241. **United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division**, v. 1, p. 1–59, 2015.

MOJIRI, A. et al. Spectral beam splitting for efficient conversion of solar energy - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 654–663, 2013.

MUTTA, G. R. et al. Sol-gel spin coated well adhered MoO₃ thin films as an alternative counter electrode for dye sensitized solar cells. **Solid State Sciences**, v. 61, p. 84–88, 2016.

NAZEERUDDIN, M. K. et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 8, p. 1613–1624, 2001.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991.

PATIL, A. B. et al. Solar energy assisted palladium nanoparticles synthesis in aqueous medium. **Materials Letters**, v. 79, p. 1–3, 2012.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PHINJATURUS, K. et al. Dye-sensitized solar cells based on purple corn sensitizers. **Applied Surface Science**, v. 380, p. 101–107, 2016.

PUROHIT, I.; PUROHIT, P. Techno-economic evaluation of concentrating solar power generation in India. **The Role of Trust in Managing Uncertainties in the Transition to a Sustainable Energy Economy, Special Section with Regular Papers**, v. 38, n. 6, p. 3015–3029, 2017.

RUFFATO-FERREIRA, V. et al. A foundation for the strategic long-term planning of the renewable energy sector in Brazil: Hydroelectricity and wind energy in the face of climate change scenarios. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. October 2015, p. 1124–1137, 2017.

SUTTERLIN, B.; SIEGRIST, M. Public acceptance of renewable energy technologies from an abstract versus concrete perspective and the positive imagery of solar power. **Energy Policy**, v. 106, n. May 2016, p. 356–366, 2017.

SAELIM, N. O.; MAGARAPHAN, R.; SREETHAWONG, T. TiO₂/modified natural clay semiconductor as a potential electrode for natural dye-sensitized solar cell. **Ceramics International**, v. 37, n. 2, p. 659–663, 2011.

SAHITO, I. A. et al. Flexible and conductive cotton fabric counter electrode coated with graphene nanosheets for high efficiency dye sensitized solar cell. **Journal of Power Sources**, v. 319, p. 90–98, 2016.

SAI, H. et al. Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13 . 6 %. v. 671, n. 1976, p. 1–5, 2016.

SANSANIWAL, S. K.; SHARMA, V.; MATHUR, J. Energy and exergy analyses of various typical solar energy applications: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. May 2017, p. 1576–1601, 2018.

SCHÄFER, H.; WINK, M. Medicinally important secondary metabolites in recombinant microorganisms or plants: Progress in alkaloid biosynthesis. p. 1684–1703, 2009.

SEMONIN, O. E.; LUTHER, J. M.; BEARD, M. C. Quantum dots for next-generation photovoltaics Colloidal quantum-confined semiconductor nanostructures are an emerging. **Materials Today**, v. 15, n. 11, p. 508–515, 2012.

SENTHIL, T. S. et al. Natural dye (cyanidin 3-O-glucoside) sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell fabricated using liquid electrolyte/quasi-solid-state polymer electrolyte. **Renewable Energy**, v. 36, n. 9, p. 2484–2488, 2011.

SILVA PRADO, A. DA et al. Experimental and theoretical description of the optical properties of Myrcia sylvatica essential oil. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 7, 2017.

SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, taiz LCT, Volume 1 10^a edição 2012.

U.S. Department of Energy. Electric Power Annual 2017. **U.S. Energy Information Administration | Electric Power Annual**. Table 7, 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/electricity/annual>

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MOLLER, I.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6.ed. Porto Alegre: Artmed, 2017. 888 p

TAYA, S. A. et al. Dye-sensitized solar cells using fresh and dried natural dyes. v. 2, n. 2, p. 37–42, 2013.

THAVASI, V. et al. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering R**, 63, p. 81–99, 2009

VÁSQUEZ, S. P. F. et al. Etnobotânica de plantas medicinais em comunidades ribeirinhas do Município de Manacapuru, Amazonas, Brasil, **Acta Amazonica**, VOL. 44 (4), p. 457 - 472, 2014.

WINK M., Occurrence and function of natural products in plants, Institute of Pharmacy and Molecular Biotechnology, Heidelberg University, INF 364, 69120 Heidelberg, Germany, 2008

YOU, A.; BE, M. A. Y.; IN, I. Enhancing the optical absorption of anthocyanins for dye-sensitized solar cells. v. 013120, n. February 2015, 2017.

YUE, G. et al. Platinum/graphene hybrid film as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 92, p. 64–70, 2013.

ZHOU, H. et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. **“Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry”**, v. 219, n. 2–3, p. 188–194, 2011.