

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

KATRIN LUDWIG SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS PARA CÉLULAS SOLARES
COSSENSIBILIZADOS COM PIGMENTO NATURAL E PONTO QUÂNTICO**

MANAUS

2022

KATRIN LUDWIG SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS PARA CÉLULAS SOLARES
COSSENSIBILIZADOS COM PIGMENTO NATURAL E PONTO QUÂNTICO**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Ellen Raphael

Coorientador: Fagnaldo Braga Pontes

MANAUS

2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

S676d Soares, Katrin Ludwig
Desenvolvimento de fotoanodos para células solares
cossensibilizados com pigmento natural e ponto quântico /
Katrin Ludwig Soares. Manaus : [s.n], 2022.
41 f.: color.; 30 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2022.
Inclui bibliografia
Orientador: Ellen Raphael
Coorientador: Fagnaldo Braga Pontes

1. células fotovoltaicas. 2. pontos quânticos. 3.
pigmento natural. 4. jenipapo. 5. genipapa americana.
I. Ellen Raphael (Orient.). II. Fagnaldo Braga Pontes
(Coorient.). III. Universidade do Estado do Amazonas. IV.
Desenvolvimento de fotoanodos para células solares
cossensibilizados com pigmento natural e ponto quântico

Elaborado por Jeane Macelino Galves - CRB-11/463

KATRIN LUDWIG SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOANODOS PARA CÉLULAS SOLARES
COSSENSIBILIZADOS COM PIGMENTO NATURAL E PONTO QUÂNTICO**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de Tecnologia
da Universidade do Estado do Amazonas, para obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.**

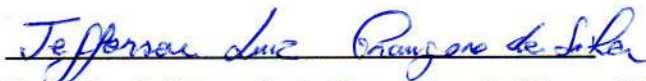
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Ellen Raphael – Orientadora



Moisés do Amaral Amâncio – UFAM



Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva – UEA

Manaus, 16 de maio de 2022.

AGRADECIMENTOS

Direciono meus primeiros agradecimentos à minha família, que sempre me apoiou para alcançar meus objetivos. À minha mãe, Rosalene Ludwig, pelo carinho, amparo e compreensão. Ao meu pai, Mario Jose Soares da Silva Filho, pelo zelo, força e sabedoria. À minha irmã, Kellen Ludwig Soares, pela companhia, amizade e união. Cada um de vocês me inspira. Obrigada, família, por todo o amor e apoio.

A José Gomes de Moraes Neto, pela presença, carinho e suporte, que nos períodos difíceis sempre me incentivou a acreditar em mim.

A Thayana Machado Costa, pela amizade e apoio, que em momentos delicados esteve disposta a ouvir e estender a mão.

A Ellen Raphael, pela orientação, dedicação e compreensão, uma daqueles professores que inspiram e deixam uma marca na trajetória do aluno.

A Fagnaldo Braga Pontes, pela coorientação, dedicação, e por estar sempre disponível.

Aos meus colegas de faculdade e de laboratório que me auxiliaram nos estudos e trabalhos da faculdade ao longo dos anos.

Por fim, a todos com quem, em qualquer momento da trajetória acadêmica, tive oportunidade de trocar conhecimentos, experiências ou amizade.

RESUMO

A demanda por fontes de energia alternativas é crescente, e a energia solar tem se demonstrado promissora como fonte limpa, sustentável e inesgotável. As células fotovoltaicas convertem diretamente energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que ocorre quando um material semicondutor é exposto à luz. O limite de fotoconversão de Shockley-Queisser define a eficiência máxima teórica que estas células podem atingir para determinado espectro de iluminação. As células solares de terceira geração surgem com possibilidade de ultrapassar esse limite, recebendo destaque em pesquisas para aperfeiçoamento e redução de custos. É o caso, por exemplo, das células solares sensibilizadas por corantes e das células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Propõe-se uma cossensibilização, ou seja, uma célula combinando sensibilização por pigmento natural (proveniente do fruto de jenipapo, fruto de origem amazônica) à sensibilização por ponto quântico CdS. Realizou-se a extração do corante, optando-se por utilizar água Milli-Q como solvente para o corante a ser utilizado. Desenvolveram-se os fotoanodos e as células foram montadas em diversas configurações para comparação de parâmetros. Os resultados obtidos a partir das análises UV-Vis e das caracterizações fotoeletroquímicas possibilitaram assegurar o potencial do fotoanodo cossensibilizado por pigmento natural e ponto quântico.

Palavras-chave: células fotovoltaicas; pontos quânticos; pigmento natural; jenipapo; *genipapa americana*.

ABSTRACT

The demand for alternative energy sources is growing, and solar energy has been shown promising as a clean, sustainable and inexhaustible source. Photovoltaic cells directly convert solar energy into electrical energy through the photovoltaic effect, which occurs when a semiconductor material is exposed to light. The Shockley-Queisser photoconversion limit defines the maximum theoretical efficiency that these cells can achieve for a given light spectrum. Third generation solar cells appear as a possibility of exceeding this limit, being highlighted in research for improvement and cost reduction. This is the case, for example, of dye-sensitized solar cells and quantum dot-sensitized solar cells. Cosensitization is proposed, that is, a cell combining sensitization by natural pigment (from the genipap fruit, a fruit of Amazonian origin) with sensitization by quantum dot CdS. The dye extraction was carried out by choosing to use Milli-Q water as solvent for the dye to be used. Photoanodes were developed and cells were set up in different configurations for parameter comparison. The results obtained from UV-Vis analyzes and photoelectrochemical characterizations made it possible to ensure the potential of the photoanode cosensitized by natural pigment and quantum dot.

Key-words: photo-voltaic cells; quantum dots; natural pigment; genipap; *genipapa americana*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Potencial de energia fotovoltaica no Brasil	13
Figura 2 – Esquema geral de fluxo baseado nos pares elétrons/buracos	14
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura de uma CSSC	15
Figura 4 – Processos de transporte de pares elétrons/buracos em uma CSSC	17
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de uma CSSPQ	18
Figura 6 – Processos de transporte de pares elétrons/buracos em uma CSSPQ	18
Figura 7 – (A) Fruto de jenipapo verde; (B) Estrutura química da genipina.....	19
Figura 8 – Delimitação da área de deposição de TiO_2	21
Figura 9 – Forno Mufla SSFMr (SolidSteel)	21
Figura 10 – Fruto de jenipapo cortado em bandeja	22
Figura 11 – Imersão de fotoanodos em corante de jenipapo	22
Figura 12 – Sistema de formação do CdS por técnica SILAR	23
Figura 13 – (A) Tratamento da liga de latão com ácido clorídrico; (B) Aplicação do eletrólito	24
Figura 14 – Deposição de filme de platina sob substrato vidro/FTO	25
Figura 15 – Sistema de célula solar	25
Figura 16 – Espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu)	26
Figura 17 – Fotoanodos em espectrofotômetro	26
Figura 18 – (A) Simulador Solar LCS 100 ORIEL; (B) Célula sob irradiação solar simulada	27
Figura 19 – (A) Jenipapo seco com água e etanol, respectivamente; (B) Extrato com água após 24 h; (C) Extrato com etanol após 24 h	28
Figura 20 – (A) CQ24 apenas com corante; (B) CQ24; (C) QC24	30
Figura 21 – (A) QC12; (B) CQ12; (C) CQ72; (D) QC72	31
Figura 22 – (A) C24; (B) CQ24; (C) QC24; (D) Q; (E) P12; (F) QP12; (G) PQ12	31
Figura 23 – Gráfico de absorbância por comprimento de ondas dos fotoanodos analisados ...	31
Figura 24 – Gráfico de Curvas I-V para as células Q, P12, C24, CQ24, PQ12	33
Figura 25 – Gráfico de Curvas I-V para as células QC24, QP12 e C24	34
Figura 26 – Gráfico de Cronoamperimetria on-off para as células Q, P12, C24, CQ24 e PQ12	34
Figura 27 – Gráfico de cronoamperimetria on-off para as células QC24 e C24	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura das células solares montadas	29
Tabela 2 – Caracterização fotoeletroquímica das células solares	35

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Área ativa da célula
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C ₁₁ H ₁₄ O ₅	Genipina
C ₂₄ H ₄₀ O ₄	Ácido quenodesoxicólico
C ₂₆ H ₁₆ O ₈ O ₆ S ₂ Ru	Corante sintético padrão “N3” à base de rutênio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CdSe	Seleneto de Cádmio
Cd(NO ₃) ₂	Nitrato de Cádmio
CSSC ou DSC	Célula solar sensibilizada por ponto corante
CSSPQ	Célula solar sensibilizada por ponto quântico
DMF	Dimetilformamida
EPE	Empresa de pesquisa energética
EST	Escola Superior de Tecnologia
ff	Fator de preenchimento
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
HOMO	Orbital molecular mais alto
I _{CC}	Corrente de curto-circuito
J _m	Corrente no ponto de potência máxima
J _{SC}	Densidade de corrente de curto-circuito
LUMO	Orbital molecular mais baixo
P _{in}	Potência de luz irradiada
P _{max}	Potência máxima
η	Eficiência de fotoconversão
Na ₂ S	Sulfeto de Sódio
NREL	Laboratório Nacional de Energia Renovável dos EUA
SILAR	Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction
TCO	Óxido condutor transparente
TiO ₂	Dióxido de titânio
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V _m	Tensão no ponto de potência máxima
V _{OC}	Potencial de circuito-aberto
Zn(NO ₃) ₂	Nitrato de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1. PANORAMA ELÉTRICO	12
2.2. ENERGIA SOLAR NO BRASIL	12
2.3. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	13
2.3.1. Célula Solar Sensibilizada por Corantes (CSSC)	15
2.3.2. Célula Solar Sensibilizada por Pontos Quânticos (CSSPQ)	17
2.4. CORANTE DE JENIPAPO	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. PREPARO DO SUBSTRATO	20
3.2. DEPOSIÇÃO DO ÓXIDO SEMICONDUTOR TiO ₂	20
3.3. OBTENÇÃO DO CORANTE	21
3.4. SENSIBILIZAÇÃO COM CORANTE	22
3.5. SENSIBILIZAÇÃO COM PONTO QUÂNTICO CdS	23
3.6. PREPARO DO ELETRÓLITO	24
3.7. CONTRA-ELETRODO	24
3.8. MONTAGEM DA CÉLULA SOLAR	25
3.9. CARACTERIZAÇÕES	26
3.9.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis	26
3.9.2. Caracterização Fotoeletroquímica	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. EXTRAÇÃO DO CORANTE	28
4.2. MONTAGEM DAS CÉLULAS	29
4.3. ANÁLISE VISUAL	30
4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	32
4.5. CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA	33
5. CONCLUSÃO	37
6. PERSPECTIVAS	38
REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maioria dos países concentra a geração de energia a partir de combustíveis fósseis (EPE, 2021). O aumento da demanda de energia elétrica e, principalmente, da sua diversificação, considerando fatores como segurança energética, crescimento urbano, custo social, poluição ambiental, sustentabilidade, entre outros, tem incentivado o interesse em fontes de energias renováveis e sustentáveis. Conseqüentemente, crescem também os estudos sobre geração de energia para melhor aproveitamento dos recursos disponíveis. (PACHECO, 2006)

No Brasil, a demanda por energia elétrica é crescente, sendo a maior parte da demanda atualmente atendida pelas hidrelétricas. Entretanto, este tipo de geração de energia pode acarretar em uma série de impactos ambientais, além de possíveis racionamentos de energia. Dessa forma, a fim de suprir as necessidades energéticas do país, faz-se necessária uma diversificação da matriz energética brasileira. (ROSA; GASPARIN, 2016)

O país possui características bastante favoráveis ao investimento em energias alternativas, tais como extensão territorial ampla e mão-de-obra. Paralelamente, faz-se necessário que haja mais investimentos e incentivos fiscais, assim como incentivos à pesquisa científica e à divulgação do tema em escolas e universidades. (PACHECO, 2006)

Uma das fontes renováveis que tem sido muito explorada é a energia solar, que aproveita a luz solar como fonte limpa e inesgotável para conversão direta em energia elétrica. A geração de energia solar é sustentável e não gera resíduos poluentes ou ruídos em sua operação, sendo considerada uma alternativa energética promissora. (ROSA; GASPARIN, 2016)

O Brasil possui grande potencial para a produção de energia solar fotovoltaica, sendo favorecido pela elevada incidência de radiação solar (SOLARGIS, 2021). Cada vez mais comum, a energia solar tem sido muito utilizada como auxiliar na economia da conta de luz, redução de sobrecarga de redes distribuidoras e diminuição de impactos ambientais (PEZERICO, 2020).

No sentido de melhorar eficiência de fotoconversão e reduzir custos, as células solares de terceira geração, ou de filmes finos emergentes, têm sido alvo de crescentes pesquisas de desenvolvimento. Entre os principais sensibilizadores utilizados, destacam-se corantes e pontos quânticos, que em teoria possibilitam elevar a eficiência na produção de energia elétrica associada a baixo custo na conversão solar e ainda desenvolver uma tecnologia nacional de produção. Assim, a cossensibilização, utilizando ambos os sensibilizadores, permite alinhar fatores que, em conjunto, aumentariam a eficiência da célula solar. (SHALOM et al., 2010)

Portanto, tendo em vista a eficiência de conversão da célula fotovoltaica e redução de custos conforme proposto anteriormente, o objetivo geral deste trabalho consistiu em desenvolver um fotoanodo para células solares fotovoltaicas através da cossensibilização com pigmento natural e ponto quântico. Como objetivos específicos, têm-se:

- (i) Realizar a extração e caracterização por espectroscopia no UV-Visível de pigmentos naturais;
- (ii) Preparar e caracterizar fotoanodos pela sensibilização de TiO_2 depositados sobre um substrato de vidro/FTO com pigmentos selecionados e ponto quântico (CdS);
- (iii) Aplicar os fotoanodos preparados em pequenos dispositivos fotovoltaicos para caracterização fotoelétrica dos parâmetros: eficiência de fotoconversão, potencial de circuito aberto, corrente de curto circuito e fator de preenchimento.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. PANORAMA ELÉTRICO

Panorama elétrico é o conjunto de fontes disponíveis para a geração de energia elétrica, que podem ser renováveis ou não renováveis. As fontes de energia não renováveis se utilizam de recursos naturais esgotáveis, como o petróleo e o gás natural por exemplo. As fontes renováveis se utilizam de recursos disponíveis a longo prazo, se regenerando ou se mantendo ativos de forma permanente, como a energia proveniente da luz solar por exemplo. (EPE, 2021)

No contexto mundial, o panorama elétrico é baseado principalmente em fontes de energias não renováveis, em sua maioria combustíveis fósseis, como carvão e gás natural, em termelétricas. Gradualmente, as fontes de energias renováveis têm adquirido cada vez mais relevância no panorama elétrico de diversos países, embora ainda prevalecendo no panorama elétrico mundial a utilização de fontes de energia não renováveis. (EPE, 2021)

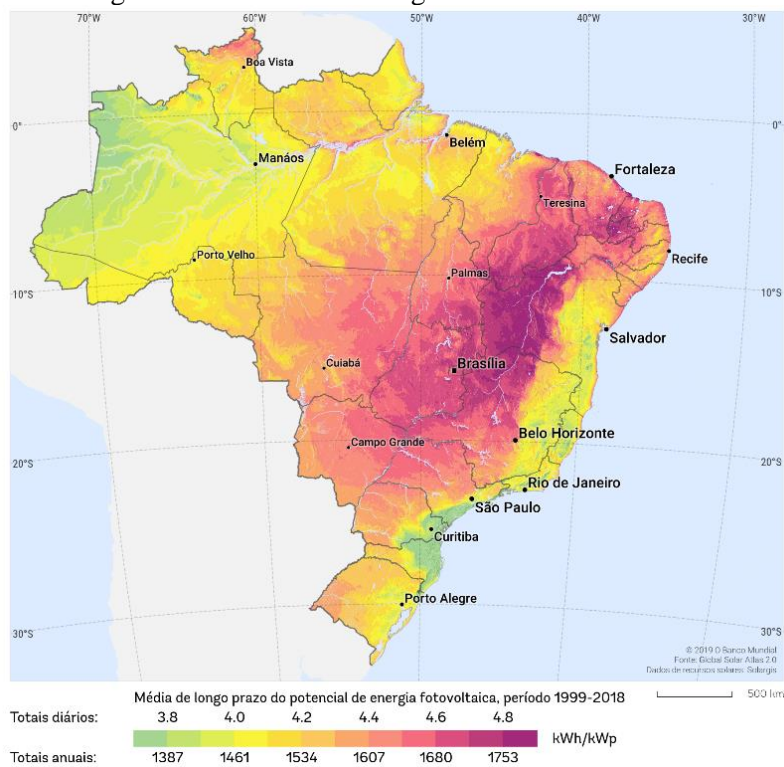
No Brasil, o panorama elétrico é considerado mais renovável em comparação ao mundial (EPE, 2021), e voltado principalmente para usinas hidrelétricas, mas que geram impactos socioambientais consideráveis, além dos eminentes riscos de crises hídricas (ROSA; GASPARIN, 2016), havendo, na última década, uma queda na participação dessas usinas (GOVERNO FEDERAL, 2021). Desta forma, a demanda por fontes alternativas para geração de energia elétrica surge como forma de assegurar confiabilidade à matriz elétrica brasileira.

2.2. ENERGIA SOLAR NO BRASIL

Neste cenário, um tipo de energia que se apresenta como alternativa é a energia solar fotovoltaica, produzida a partir da luz solar. O desenvolvimento da energia solar fotovoltaica pode contribuir significativamente para a diversificação da matriz elétrica brasileira. No Brasil, a energia solar apresenta considerável potencial de geração elétrica em comparação a outros países, embora o país ainda esteja caminhando em relação a políticas de incentivos, que precisam evoluir para facilitar a viabilidade deste tipo de geração. (ROSA; GASPARIN, 2016)

O índice de radiação solar no Brasil é consideravelmente bom. Na Figura 1, apresenta-se o potencial de energia fotovoltaica no Brasil. Observa-se que a menor irradiação se localiza no litoral norte de Santa Catarina, cerca de 1380 kWh, e a maior irradiação está no norte da Bahia, cerca de 1750 kWh. (SOLARGIS, 2021)

Figura 1 - Potencial de energia fotovoltaica no Brasil



2.3. CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

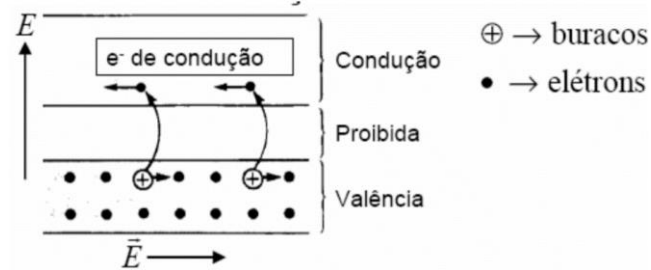
Nas células fotovoltaicas, a energia solar é convertida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, que ocorre, por exemplo, quando a junção de semicondutores do tipo p e do tipo n é exposta à luz. Observado pela primeira vez em 1839, por Edmond Becquerel, o efeito caracteriza o princípio de funcionamento de uma célula solar. A célula fotovoltaica é o menor elemento do sistema fotovoltaico, sendo usada em série e/ou paralelo formando módulos e painéis voltaicos com potências superiores. (TORRES et al., 2019)

As células fotovoltaicas podem ser classificadas em três gerações. A primeira geração, também conhecidas como células de *Wafers*, a base de semicondutores cristalinos, possui o silício (mono ou policristalino) como principal material. É a mais empregada no mercado atualmente, atingindo eficiências de fotoconversão entre 15 a 20%. (RAPHAEL et al., 2018)

A segunda geração, caracterizadas por filmes finos amorfos (materiais com espessuras da ordem de 1 μm), surgiu com a proposta de reduzir custos. Entretanto, não houve crescimento significativo no mercado, principalmente devido à redução de preço de módulos de primeira geração, já bem consolidados, e por apresentarem eficiências de fotoconversão inferiores às de primeira geração. (BUHLER, SANTOS, GABE, 2018; RAPHAEL et al., 2018)

A primeira e a segunda geração de células fotovoltaicas possuem seu funcionamento baseado na junção P-N, isto é, na justaposição entre um semiconductor do tipo P e um do tipo N, gerando um campo elétrico devido ao fluxo de elétrons no lado N para o lado P. Quando a junção é submetida à luz solar, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, deixando um buraco (portador de carga positiva) na banda de valência, formando um par elétron-buraco (Figura 2). (MACHADO; MIRANDA, 2015; SILVA et al., 2004)

Figura 2 – Esquema geral de fluxo baseado nos pares elétrons/buracos



Fonte: GALLAS, 2021

As duas primeiras gerações são restritas pelo limite teórico de Shockley-Queisser, que define a eficiência máxima teórica que estas células podem atingir para determinado espectro de iluminação, com base no material em que são confeccionadas e uma única junção P-N, limitado em 33,7% para uma célula de silício (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Atualmente, os resultados alcançados na prática já estão muito próximos deste limite, o que não tem proporcionado maiores avanços nessas duas classes de células solares.

Nesse contexto, surgem as células fotovoltaicas de terceira geração, com possibilidade de ultrapassar o limite de fotoconversão de Shockley-Queisser, uma vez que envolvem células tandem ou multi-junções, tecnologias de *up-conversion*, células de portadores quentes (*hot carriers*) ou ainda a geração de múltiplos éxcitons. É o caso das células solares orgânicas, das células solares sensibilizadas por corantes, por pontos quânticos, das células de perovskita, entre outras, que têm recebido destaque em pesquisas para aperfeiçoamento e redução de custos. (RUHLE, SHALOM, ZABAN, 2010; ELY; SWART, 2014; VITORETI et al., 2016)

Atualmente, segundo o Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL, 2021) dos Estados Unidos, as células solares de terceira geração com maiores eficiências certificadas são as células de perovskitas, seguidas pelas células orgânicas e as células sensibilizadas por pontos quânticos, e na sequência as células sensibilizadas por corantes ou pigmentos. Estudos como o proposto por Shalom et al. (2010) sugerem um modelo de células fotovoltaicas que combinem células sensibilizadas por pontos quânticos a sensibilizadas por corante, o que propiciaria um aumento na eficiência da célula.

2.3.1. Célula Solar Sensibilizada por Corantes (CSSC)

As células solares sensibilizadas por corantes ou pigmentos, também conhecidas por CSSC ou DSC (do inglês, *Dye-Sensitized Solar Cells*), foram criadas em 1990, por Michael Gratzel. Quando comparadas às células de silício, onde a recombinação pode ser minimizada pela utilização de substratos altamente puros e livres de defeitos, as CSSCs tendem a ser mais econômicas, não sendo necessário procedimento específico. Outras vantagens são a excitação direta, utilizando radiação na região do visível, e a regeneração da célula, uma vez que o eletrólito não é alterado quimicamente e o corante também é regenerado. (NOGUEIRA, 2001)

2.3.1.1. Estrutura de uma CSSC

As CSSCs são compostas, de forma geral, por um fotoanodo, composto por um vidro com filme condutor, um semiconductor, um corante sensibilizador; um contra-eletródo e um eletrólito. Na Figura 3, ilustra-se o esquema de uma CSSC. O corante, é o elemento ativo da célula, responsável por aumentar a absorção espectral dos fótons provenientes da luz solar.



O fotoanodo é formado pelo vidro com óxido condutor transparente (TCO), geralmente óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou óxido de índio dopado com estanho (ITO). O TCO deve possuir baixa resistência de superfície, pouca variação de temperatura e pouca luz por reflexão. Sobre um segundo substrato de vidro com TCO, é depositada uma camada catalisadora, normalmente platina ou grafite, que atua como contra-eletródo. (LAURA, 2017)

Os dois eletrodos são colocados em contato através de um eletrólito líquido, normalmente um par redox dissolvido em solvente orgânico, geralmente iodo/triiodeto (I^-/I_3^-) em acetonitrila, que é responsável pela regeneração do corante (COSTA, 2011).

Ao TCO, é depositado um filme poroso de um óxido semicondutor, ou seja, um óxido que se torna condutor quando os seus elétrons se deslocam das camadas. É importante que o semicondutor possua um *band gap* largo, que absorve luz em comprimentos de onda capazes de gerar elétron-buraco. Geralmente, emprega-se o dióxido de titânio (TiO₂), que possui *band gap* largo, não é tóxico, é antófero, não é inflamável, possui boa fotoestabilidade e é um material de custo relativamente baixo. (VITORETI et al., 2017)

Atualmente, os sensibilizadores mais utilizados são os complexos de rutênio, cujo processo de produção é consideravelmente danoso ao meio ambiente. Alternativamente, cada vez mais são desenvolvidos estudos acerca da utilização de corantes naturais, onde antocianinas, pigmentos vegetais que absorvem na região do visível, são geralmente aplicadas na sensibilização de semicondutores de elevado *band gap*. As antocianinas estão presentes em folhas, frutos e flores e podem ser obtidas por processos de extração convencionais, reduzindo custos em comparação aos corantes sintéticos. (FEITOSA; SOUZA, CAVALCANTE, 2016; AMÂNCIO et al., 2021)

2.3.1.2. Princípios de Transporte em uma CSSC

Na Figura 4 e nas Equações de 1 a 6 se apresentam os processos de transporte de pares elétrons/buracos em uma CSSC. Quando expostas à luz, as moléculas de corante C são levadas ao estado excitado C* (i). Os elétrons das moléculas de corante incorporadas ao TiO₂ absorvem os fótons de luz e são promovidos dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) para os orbitais desocupados de menor energia (LUMO), logo sendo injetados na banda de condução (BC) do TiO₂ (ii), movendo-se através do semicondutor até o TCO. A corrente (iii) é gerada pela movimentação dos elétrons em circuito fechado. (COSTA, 2011; LAURA, 2017)

O corante, que ficou oxidado, é reduzido e retorna a seu estado inicial através dos íons doadores I⁻ contidos no eletrólito, que reagem com o corante oxidado C, sendo oxidados a I₃⁻, processo que caracteriza a regeneração do corante (iv). Por fim, os íons I₃⁻, recebem elétrons no contra-eletródo (Pt), restituindo íons I⁻ (v) e fechando o ciclo. (LAURA, 2017)

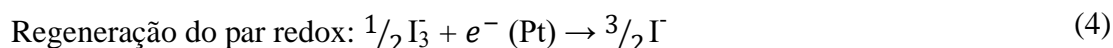
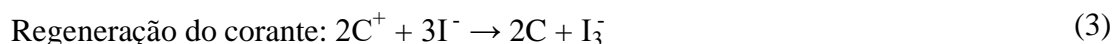
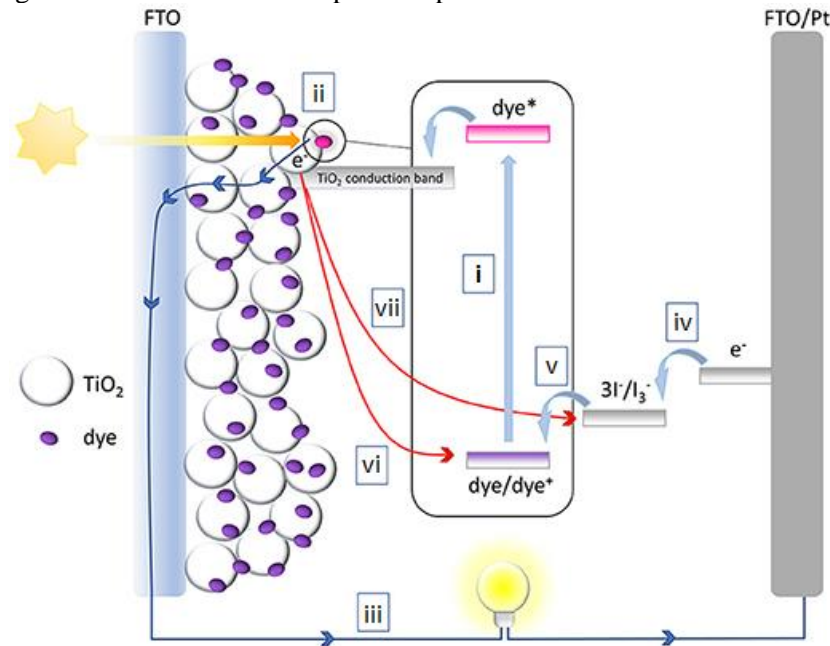
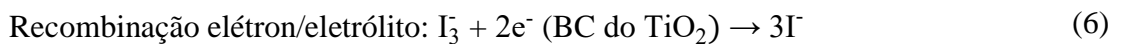


Figura 4 – Processos de transporte de pares elétrons/buracos em uma CSSC



Fonte: CARELLA; BORBONI; CENTORE, 2018

Recombinações do corante oxidado com os elétrons injetados no semiconductor (iv), caso a regeneração do corante não aconteça rapidamente, assim como recombinações entre elétrons e eletrólito (v), podem gerar perdas significativas ao processo. Essas rotas de recombinações podem ser evitadas através da aplicação de camadas bloqueadoras de orifícios ou com tratamentos na superfície do semiconductor. (SONAI et al., 2015)



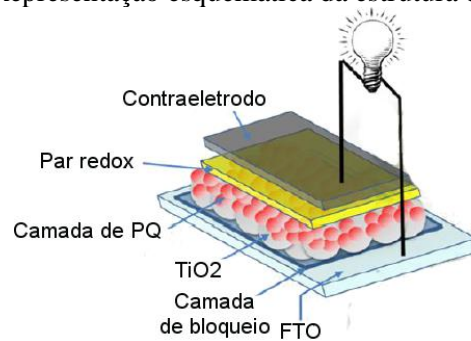
2.3.2. Célula Solar Sensibilizada por Pontos Quânticos (CSSPQ)

Dentre os semicondutores possíveis de serem utilizados em células solares, os pontos quânticos de semicondutores vêm sendo destacados entre os que apresentam maior eficiência (NREL, 2021). Pontos quânticos são semicondutores nanocristalinos de diâmetros entre 1 e 10 nm, que apresentam o efeito de confinamento quântico. Entre os pontos quânticos mais utilizados em células solares, estão o CdS e o CdSe por exemplo. Além do confinamento quântico, a utilização de PQ apresenta vantagens como estabilidade e energia de *band gap* que variam de acordo com o tamanho da nanopartícula, além da possibilidade de emissão de múltiplos fótons. (VITORETI et al., 2017)

2.3.2.1. Estrutura de uma CSSPQ

Na Figura 5, ilustra-se o esquema de uma CSSPQ. Além do estabilizador, não há diferença significativa na estrutura em relação a uma CSSC, sendo composta por: fotoanodo, constituído de filme de vidro condutor transparente, semiconductor de elevado band gap, ponto quântico; eletrólito, onde o par redox iodo/triiodeto (I/I_3) também é utilizado, mas o eletrólito polissulfeto (S^{2-}/S_n^{2-}) à base de sulfeto de sódio e enxofre é o mais empregado, uma vez que reduz a concentração de espécies oxidadas em relação à concentração de espécies reduzidas, evitando a recombinação com elétrons no óxido; e o contra-eletrodo (VITORETI et al., 2017).

Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de uma CSSPQ

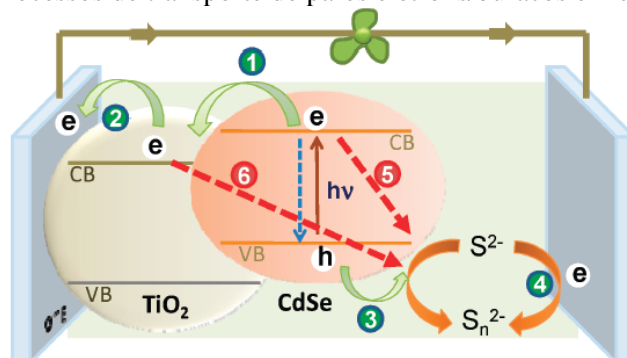


Fonte: Adaptado de KAMAT, 2013

2.3.2.2. Princípios de Transporte em uma CSSPQ

Os processos de transferência de carga em uma CSSPQ (Figura 6) incluem a injeção de elétrons do ponto quântico no semiconductor (1); o transporte de elétrons para a superfície do eletrodo (2); a transferência do buraco para o par redox (3); a regeneração do par redox no contra-eletrodo (4); e as possíveis recombinações de elétrons na superfície do eletrólito (5 e 6), que podem ser evitadas através da aplicação de camadas bloqueadoras. (KAMAT, 2012)

Figura 6 – Processos de transporte de pares elétrons/buracos em uma CSSPQ



Fonte: Adaptado de KAMAT, 2012

2.4. CORANTE DE JENIPAPO

O jenipapo, fruto do jenipapeiro (*Genipapa americana* L.), árvore nativa da Amazônia, é encontrado principalmente em regiões de clima tropical úmido e subtropical da América Latina. Quando oxidado, o fruto verde produz um corante azul marinho intenso, um tom próximo do preto, denominado azul de genipina, resultado da reação da genipina ($C_{11}H_{14}O_5$) contida principalmente no endocarpo do fruto com aminoácidos presentes no meio. Na Figura 7, são apresentados o fruto de jenipapo verde (A) e a estrutura química da genipina (B). (ANDRADE et al., 2017)

Originário do tupi-guarani, o nome jenipapo significa “fruto que serve para pintar”, possuindo importante peso histórico e cultural. As pinturas corporais à base de jenipapo são utilizadas por diversos povos indígenas, sendo manifestações culturais que podem apresentar diversos significados, muitas vezes associados a mitos, símbolos e ritos. A tinta é por muitos povos considerada sagrada e comumente utilizada em rituais indígenas e não indígenas. (JESUS, LOPES, COSTA, 2015; SILVA, 2020)

O pigmento natural extraído do fruto do jenipapo é amplamente utilizado pelas indústrias alimentícias, de cosméticos, têxteis, farmacêuticas, entre outras. Também é utilizado na detecção de impressões digitais. Cada vez mais cresce a preferência por corantes naturais como alternativa aos corantes sintéticos, abrindo espaço para pesquisa e aplicação de corantes naturais em diversos setores industriais. (JESUS, LOPES, COSTA, 2015)

Figura 7 – (A) Fruto de jenipapo verde; (B) Estrutura química da genipina



Fonte: (A) ROVARIS, 2020; (B) SIGMA ALDRICH, 2022

3. MATERIAL E MÉTODOS

A preparação e caracterização dos fotoanodos foram realizadas nos laboratórios ILUM do HUB, anexo à Universidade do Estado do Amazonas, e LEEN (Laboratório de Eletroquímica e Energia). A caracterização fotoelétrica dos dispositivos foi realizada no LABEL (Laboratório de Eletrônica e Eletroanalítica) da Universidade Federal do Amazonas.

3.1. PREPARO DO SUBSTRATO

As lâminas de vidro com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (Merck), com resistência de 7Ω , foram utilizadas como substrato. Cortaram-se em placas menores de dimensões a $1,5 \times 2$ cm. As placas foram imersas em solução de 1 gota de detergente neutro (Brilux) para 200 mL de água por cerca de 15 minutos em aparelho de ultrassom. Em seguida, foram lavadas com água abundante, depois banhadas com álcool etílico (Nuclear), e retornaram ao ultrassom imersas em álcool metílico por cerca de 15 minutos. (VALE, 2017)

3.2. DEPOSIÇÃO DO ÓXIDO SEMICONDUTOR TiO_2

Foi preparada uma solução de tetracloreto de titânio (Merck) 40 mmol.L^{-1} a partir de uma solução estoque 2 mol.L^{-1} . Sobre a placa preparada conforme descrito em 3.1, foram depositados cerca de 50 mL do reagente. Trata-se da primeira camada bloqueadora. Levou-se à estufa (NT514, Nova Técnica) a 70°C por cerca de 30 minutos. Lavou-se com água destilada.

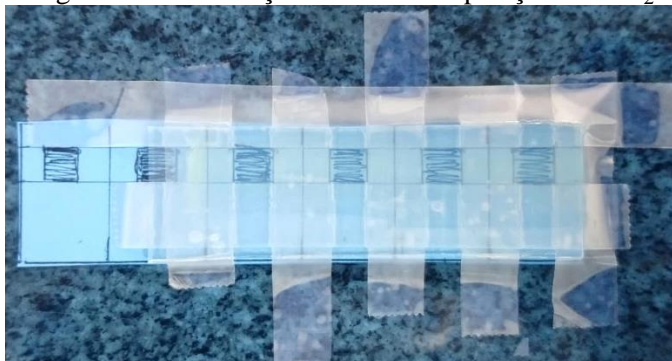
A região de deposição foi delimitada utilizando Fita Mágica (Scotch), de forma a cobrir todas as laterais da placa e manter somente uma pequena área no centro, conforme apresentado na Figura 8, com auxílio de um molde por baixo de papel acrílico.

Nesta região delimitada, foi depositada a camada de TiO_2 da pasta comercial ativa (Solaronix), através da técnica *doctor blade*, que consiste em pingar certa quantidade da pasta e arrastar com uma espátula. Aguardou-se 1 hora para secar em temperatura ambiente. Levou-se ao Forno Mufla SSFMr (SolidSteel) (Figura 9) a 400°C , em seguida a 450°C e, por fim, a 500°C , por 15 minutos cada. Aguardou-se o equilíbrio com em temperatura ambiente. Repetiu-se o mesmo procedimento para a pasta reflexiva (Solaronix). (ROSA, 2019; VALE, 2017)

Aplicou-se uma nova camada bloqueadora de tetracloreto de titânio através do mesmo procedimento citado anteriormente empregado para a primeira camada bloqueadora. Levou-se

à estufa à temperatura de 70 °C por 30 minutos. Após lavagem com álcool etílico (Nuclear), a placa foi levada ao Forno Mufla a 500 °C por 15 a 30 minutos.

Figura 8 – Delimitação da área de deposição de TiO₂



Fonte: Própria

Figura 9 – Forno Mufla SSFMr (SolidSteel)



Fonte: Própria

3.3. OBTENÇÃO DO CORANTE

Os frutos de jenipapo foram adquiridos na Feira Municipal do Parque 10, em Manaus, Amazonas. Foram coletados em fevereiro de 2022. O fruto inteiro foi cortado com faca comum em pequenos pedaços, pesado em balança analítica (AY 220, Shimadzu) distribuído em bandeja de alumínio (Figura 10) para secagem em estufa a 45 °C por cerca de 4 dias.

Foram preparadas duas amostras empregando solventes diferentes, água Milli-Q e álcool etílico (Merck), na proporção de 1 g de material seco para 10 mL de solvente. As amostras foram isoladas, envolvidas com papel alumínio e armazenadas em geladeira a 7 °C para extração por 24 horas até a utilização. Filtrou-se utilizando uma pipeta pausteur e algodão.

Para medidas comparativas, a partir do extrato obtido, preparou-se uma solução do extrato com adição de ácido quenodesoxicólico (C₂₄H₄₀O₄) (Solaronix) na proporção de 10 mL do ácido para 1 g da diferença entre o peso do material vegetal seco antes e após extração.

Figura 10 – Fruto de jenipapo cortado em bandeja



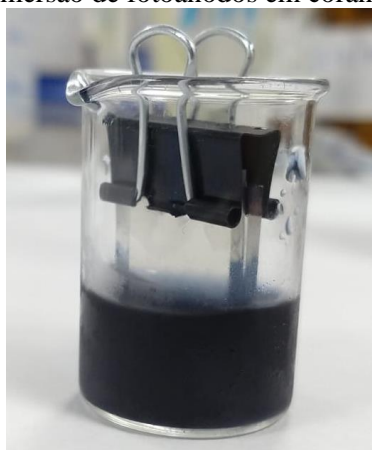
Fonte: Própria

3.4. SENSIBILIZAÇÃO COM CORANTE

Os fotoanodos foram imersos na solução de corante natural, obtida conforme descrito em 3.3, por cerca de 12 horas até que a deposição estivesse visualmente uniforme (LAURA, 2017). Para medidas comparativas, outras amostras foram imersas em corante por cerca de 72 horas. Na Figura 11 é apresentado o sistema de imersão na solução de corante. Lavou-se o excesso com metanol e se deixou secar em temperatura ambiente. As amostras foram isoladas e mantidas ao abrigo da luz envolvidas com papel alumínio até utilização posterior.

Em outras amostras, para medidas comparativas, empregou-se corante sintético padrão “N3” à base de rutênio ($C_{26}H_{16}O_8O_6S_2Ru$) (Ruthenizer 535, Solaronix) 0,03 mM em álcool etílico. Os fotoanodos foram imersos na solução de corante padrão por cerca de 12 horas. Lavou-se com metanol e se deixou secar. Foram isoladas e envolvidas com papel alumínio.

Figura 11 – Imersão de fotoanodos em corante de jenipapo



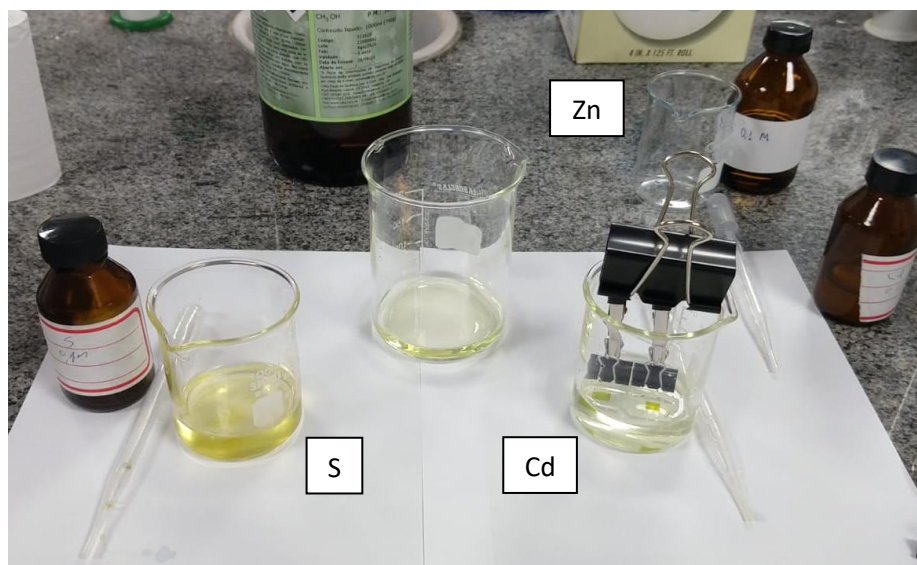
Fonte: Própria

3.5. SENSIBILIZAÇÃO COM PONTO QUÂNTICO CdS

A formação do CdS foi realizada através da técnica SILAR (do inglês: *Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction*), sendo o fotoanodo formado diretamente na superfície do semiconductor. A placa contendo o substrato vidro/FTO e o semiconductor TiO_2 , preparada conforme descrito em 3.2, foi imersa em solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol:água 1:1 v/v durante 60 s. Após lavagem utilizando metanol, a placa foi imersa em solução de Na_2S (Merck) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol:água 1:1 v/v durante 60 s, lavando-se novamente. Cada etapa desta corresponde a um ciclo SILAR (Figura 12). Ao todo, foram realizados 5 ciclos SILAR. (ROSA, 2019)

Depois de formada a camada de CdS, foi formada uma camada bloqueadora de ZnS para proteção e para evitar recombinação eletrônica com o eletrólito, também através da técnica SILAR. A placa foi imersa em solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em água:metanol 1:1 v/v durante 60 s, lavada, e inserida na solução de Na_2S $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol:água 1:1 v/v por 60 s. Esta etapa corresponde a 1 ciclo SILAR realizado. As células foram isoladas e mantidas ao abrigo da luz até utilização posterior. (ROSA, 2019; VALE, 2017)

Figura 12 – Sistema para formação do CdS por técnica SILAR



Fonte: Própria

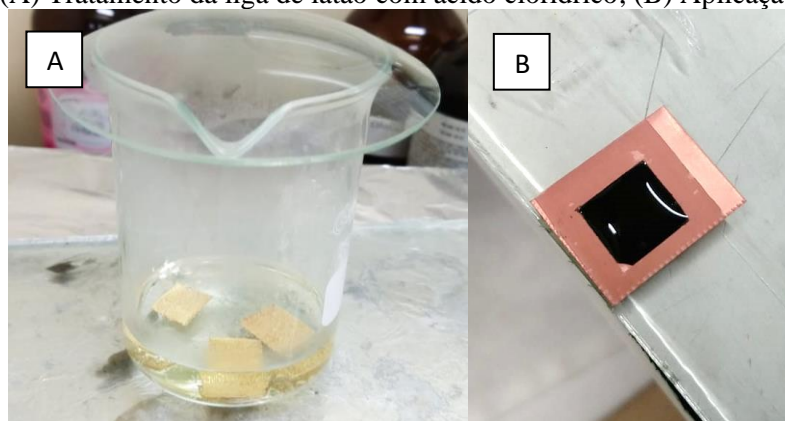
3.6. PREPARO DO ELETRÓLITO

Foi utilizado eletrólito à base de polissulfeto (S^{2-}/S_n^{2-}) em água Milli-Q (Merck) para as células sensibilizadas com ponto quântico por cima, na concentração de 1 mol.L^{-1} de S e Na_2S , mantido ao abrigo da luz até utilização (ROSA, 2019). Para as células sensibilizadas com corante natural por cima, foram utilizados, em amostras distintas, eletrólito à base de iodo e iodeto (I^-/I_3^-) em acetonitrila (Synth) e eletrólito padrão (Iodólito Solaronix).

3.7. CONTRA-ELETRODO

Para as células sensibilizadas com ponto quântico por cima, foi utilizado como contra-eletródo uma liga de latão contendo 70% de cobre e 30% de zinco. O material foi cortado do mesmo tamanho da placa e prensado em prensa hidráulica com aquecimento (15 toneladas, SOLAB) para deixar o material plano e evitar problemas de funcionamento da célula. Para a formação de uma camada superficial de cobre, foi realizada uma extração da camada de zinco da superfície do latão, tratando-se com solução de ácido clorídrico concentrado 37% (Nuclear), na qual o material foi mergulhado em fervura sobre uma chapa de metal em ebulição a 80°C por 1 h tampado com vidro de relógio, conforme a Figura 13(A). Lavou-se com água destilada e, em seguida, com metanol. Deixou-se secar em temperatura ambiente. (VALE, 2017)

Figura 13 – (A) Tratamento da liga de latão com ácido clorídrico; (B) Aplicação do eletrólito



Fonte: Própria

Sobre o contra-eletródo, foi colocado Parafilme (Solaronix) cortado nas dimensões da área delimitada em 3.2., sobre uma chapa aquecedora a 40°C para facilitar a fixação. Foram aplicadas 2 ou 3 gotas da solução de eletrólito à base de polissulfeto (S^{2-}/S_n^{2-}), descrita em 3.6, a fim de formar uma superfície de Cu_2S (eletródo), conforme apresentado na Figura 13(B).

Para as células sensibilizadas com corante natural por cima, foi utilizado como contra-eletródo um filme de platina (ácido cloroplatínico) depositado no substrato vidro/FTO, conforme apresentado na Figura 14. Delimitou-se, da mesma forma descrita anteriormente, a área para aplicação do eletrólito utilizando Parafilme. Foram aplicadas 2 ou 3 gotas da solução de eletrólito à base de iodo e iodeto (I^-/I_3^-).

Figura 14 – Deposição de filme de platina sob substrato vidro/FTO

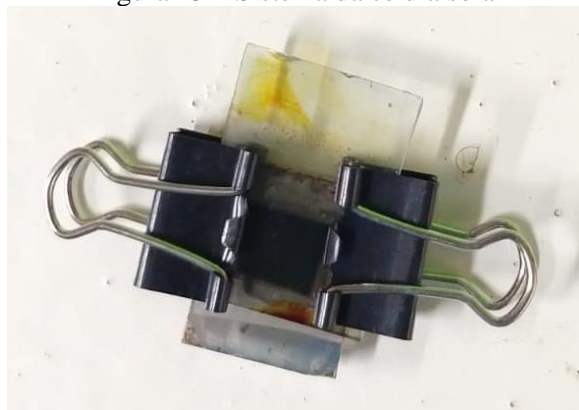


Fonte: Própria

3.8. MONTAGEM DA CÉLULA SOLAR

Logo após o gotejamento do eletrólito líquido, o fotoanodo foi colocado sobre o contra-eletródo em forma de sanduíche (fotoanodo/eletrólito/eletródo). Fechou-se a célula mantendo as partes em contato utilizando dois prendedores (clipes) de papel para auxiliar na estabilidade do sistema. Na Figura 15 é ilustrado o sistema de uma célula solar após montagem. (ROSA, 2019; VALE, 2017; LAURA, 2017)

Figura 15 – Sistema da célula solar



Fonte: VALE, 2017

3.9. CARACTERIZAÇÕES

3.9.1. Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Foi utilizada a técnica de absorção no ultravioleta visível no espectrofotômetro UV-Vis (UV-1800, Shimadzu) (Figura 16) a fim de verificar o comprimento de onda onde ocorre melhor absorção dos sensibilizadores empregados. As placas após sensibilização foram inseridas no espectrofotômetro com auxílio de Fita Mágica (Scotch) conforme apresentado na Figura 17. Utilizou-se o modo varredura com resolução espectral de 1 nm, com fendas de 1 nm e leitura de faixa entre 300 e 700 nm. (VALE, 2017)

Figura 16 – Espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu)



Fonte: Própria

Figura 17 – Fotoanodos em espectrofotômetro

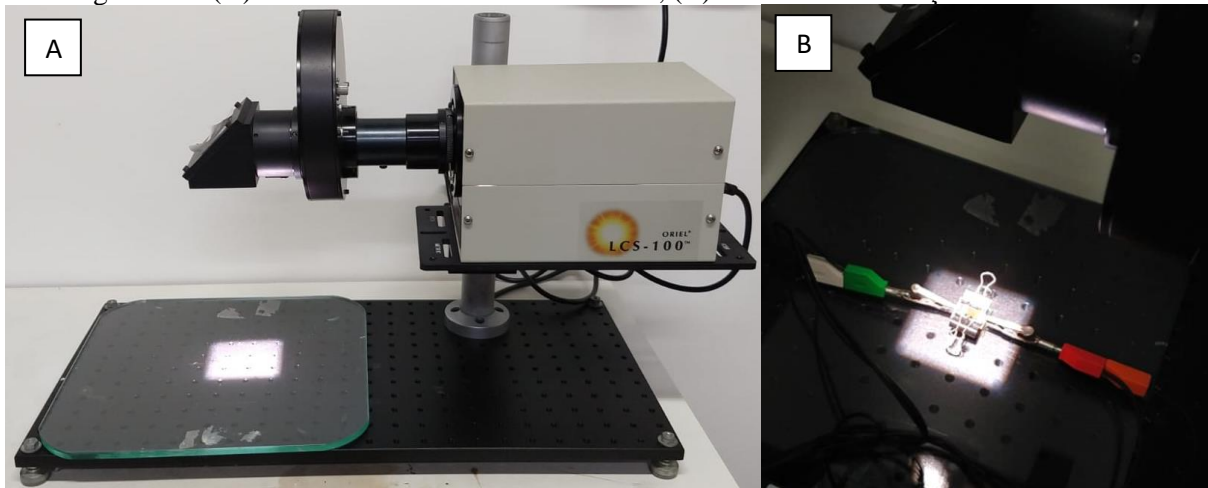


Fonte: Própria

3.9.2. Caracterização Fotoeletroquímica

As células foram colocadas sob irradiação solar simulada padronizada com potência incidente de 100 mW/cm^2 , utilizando simulador solar LCS 100 ORIEL, conforme apresentado na Figura 18 (A, B). equipado com filtro AM 1.5 G, acoplado a um potenciostato/gavanostato Autolab PGSTAT 204 N.

Figura 18 – (A) Simulador Solar LCS 100 ORIEL; (B) Célula sob irradiação solar simulada



Fonte: Própria

Foi medida a área ativa de cada célula através do Software ImageJ. A partir dos dados obtidos através do simulador solar e com a informação da área ativa, foram plotados no Software Origin 2018 os gráficos da curva I-V de cada célula.

Foi avaliada a densidade de corrente em função do potencial, sendo obtidos os seguintes parâmetros: eficiência de fotoconversão (η), obtida pela razão entre a potência máxima e a potência da luz irradiada (Equação 7); potencial de circuito aberto (V_{OC}), medido em corrente zero; densidade de corrente de curto-circuito ($J_{SC} = I_{CC}/A$), medida em potencial zero, onde I_{CC} é a corrente de curto-circuito e A é a área efetiva da célula; e fator de preenchimento (ff), que relaciona a potência máxima com a potência teórica da célula (Equação 8), variando de zero (mais resistivo) a 1 (menos resistivo). (AMÂNCIO et al., 2021)

$$\text{Eficiência de fotoconversão: } \eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_m V_m}{P_{\text{in}}} \quad (7)$$

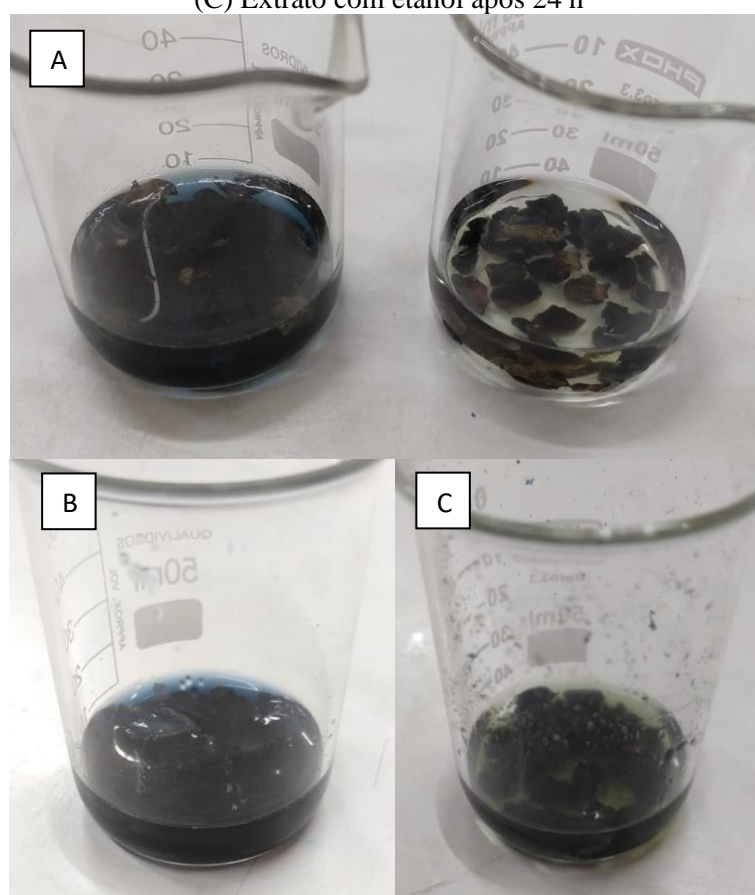
$$\text{Fator de preenchimento: } ff = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (8)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. EXTRAÇÃO DO CORANTE

Conforme descrito em 3.3, foram preparadas duas amostras de extrato de jenipapo utilizando solventes diferentes, água Milli-Q e etanol. Na Figura 19 (A), são apresentadas as amostras com água e etanol, respectivamente, cerca de 30 minutos após o preparo, enquanto em 19 (B, C) são apresentadas as amostras após 24 horas de extração, na mesma ordem.

Figura 19 – (A) Jenipapo seco com água e etanol, respectivamente; (B) Extrato com água após 24 h; (C) Extrato com etanol após 24 h



Fonte: Própria

O extrato utilizando etanol como solvente apresentou um aspecto semitransparente com tom esverdeado, enquanto o extrato utilizando água como solvente apresentou um tom azul marinho, característico do azul de genipina. Portanto, para a sensibilização das células solares, optou-se por empregar extrato do corante utilizando água como solvente. Segundo Touyama et al. (1994), há aumento da solubilidade com o aumento na concentração de água na solução e não há solubilidade em solventes orgânicos apolares.

4.2. MONTAGEM DAS CÉLULAS

As células foram estruturadas e montadas conforme dispostas na Tabela 1, divididas em fases do desenvolvimento do trabalho. A partir dos resultados de uma fase, eram modificados parâmetros experimentais para a fase seguinte. Ao todo, foram montadas 50 células solares.

Tabela 1 – Estrutura das células solares montadas

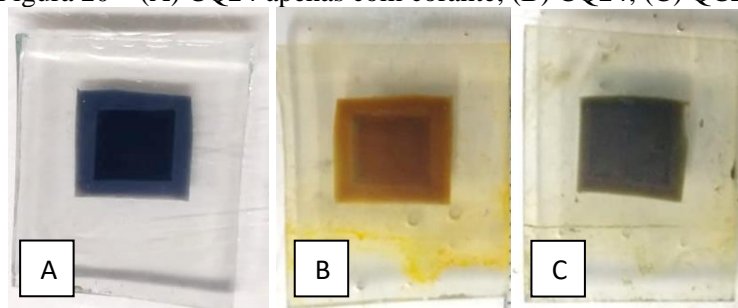
Sensibilizador 1	Sensibilizador 2	Tempo de imersão (corante)	Contra- eletrodo	Eletrólito	Código	Quantidade
FASE 1						
Corante natural	CdS	24 h	Latão	Poli(S)	CQ24	2
CdS	Corante natural	24 h	Platina	Iodólito	QC24	2
FASE 2						
CdS	Corante natural	12 h	Platina	Iodólito	QC12	4
CdS	Corante natural	1 h	Platina	Iodólito	QC1	1
CdS	-	-	Latão	Poli(S)	Q	2
Corante natural	CdS	12 h	Latão	Poli(S)	CQ12	4
Corante natural	CdS	72 h	Latão	Poli(S)	CQ72	4
CdS	Corante natural	72 h	Platina	Iodólito	QC72	4
FASE 3						
Corante natural otimizado	-	24 h	Platina	Iodólito Padrão	C24	4
Corante natural otimizado	CdS	24 h	Latão	Poli (S)	CQ24	7
CdS	Corante natural otimizado	24 h	Platina	Iodólito Padrão	QC24	6
CdS	-	-	Latão	Poli (S)	Q	4
Corante N3	-	12 h	Platina	Iodólito Padrão	P12	2
CdS	Corante N3	12 h	Platina	Iodólito Padrão	QP12	2
Corante N3	CdS	12 h	Latão	Poli (S)	PQ12	2

Fonte: Própria

4.3. ANÁLISE VISUAL

Na Fase 1 do trabalho, todas as células foram construídas com todas as camadas de TiO_2 (primeira camada bloqueadora, camada ativa, camada reflexiva e segunda camada bloqueadora) e o tempo de imersão no corante foi de 24 horas. Para as células CQ24, após sensibilização com corante, adquiriu-se coloração azul escuro intenso, conforme apresentado na Figura 20 (A). Após sensibilização com CdS por cima, a coloração mudou para um tom mais amarronzado, conforme a Figura 20 (B). Já para as células QC24, a coloração final foi um tom azul esverdeado, conforme apresentado na Figura 20 (C).

Figura 20 – (A) CQ24 apenas com corante; (B) CQ24; (C) QC24



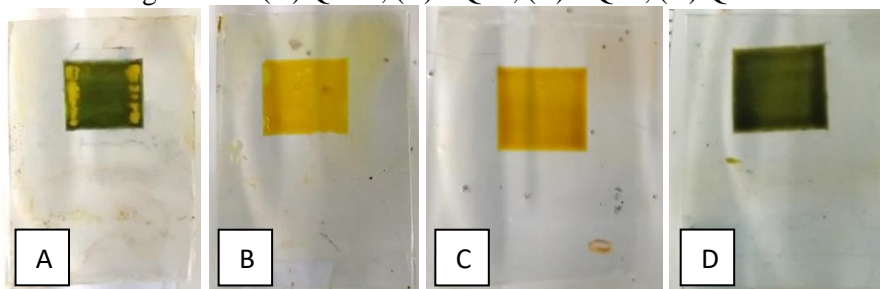
Fonte: Própria

Na Fase 2, foi aplicada somente a camada ativa, por ser a real responsável pela adsorção do sensibilizador, e consequentemente oferecer parâmetros à célula. A camada reflexiva, bem como as demais, podem atuar melhorando a eficiência da célula. Optando somente pela camada ativa, é possível avaliar melhor a adsorção e ação dos sensibilizadores dos fotoanodos.

Para as células QC12, não houve tingimento uniforme após sensibilização com corante, conforme a Figura 21 (A). As células CQ12 adquiriram uma coloração alaranjada, sugerindo perda do tingimento do corante, conforme a Figura 21 (B). As células CQ72 adquiriram tom alaranjado pouco mais escuro que as CQ12, conforme a Figura 21 (C). Já as células QC72 adquiriram tom verde escuro, como observado na Figura 21 (D). As células QC1 foram visualmente similares às células QC12, provavelmente devido ao curto tempo de imersão no corante natural.

No caso das células QC12 e QC72, quando expostas à luz do simulador solar, observou-se uma rápida perda do eletrólito, possivelmente pela evaporação do solvente utilizado (acetonitrila) devido ao aquecimento das células pelo feixe luminoso potente, uma vez que as células construídas foram apenas clipadas e não seladas. Desta forma, optou-se pela utilização do eletrólito padrão (Solaronix) na próxima fase.

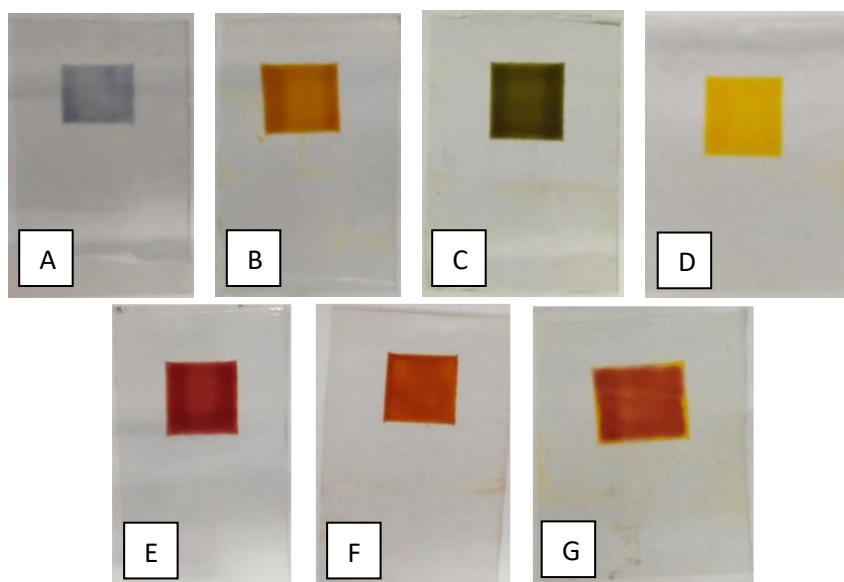
Figura 21 – (A) QC12; (B) CQ12; (C) CQ72; (D) QC72



Fonte: Própria

Na Fase 3, manteve-se somente a camada ativa. Como os resultados observados na Fase anterior apontaram uma não uniformidade e/ou aglomeração do corante na superfície dos filmes, optou-se por realizar uma otimização do corante a partir da adição do ácido quenodesoxicólico conforme descrito em 3.4. A possível não compatibilidade com o iodólito utilizado na Fase 2 levou a optar pela utilização do eletrólito padrão (descrito em 3.6) nesta terceira fase. Para medidas comparativas, foram construídas células utilizando corante padrão à base de rutênio, conforme descrito em 3.4.

Figura 22 – (A) C24; (B) CQ24; (C) QC24; (D) Q; (E) P12; (F) QP12; (G) PQ12



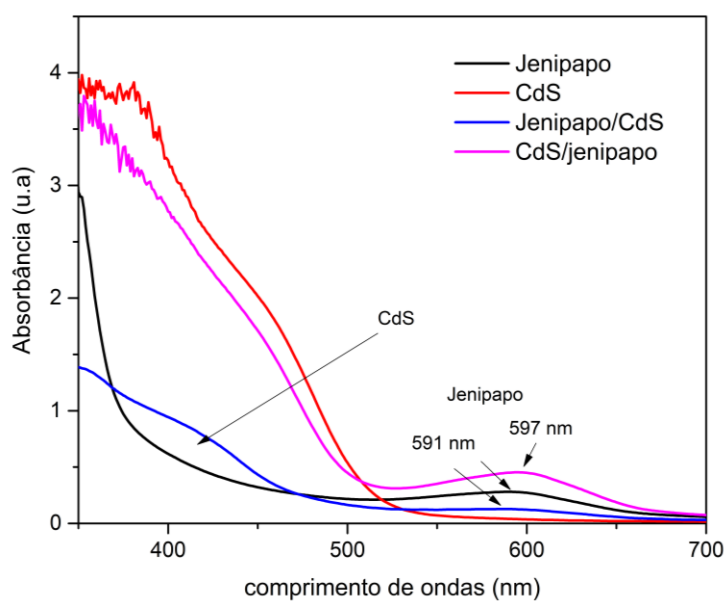
Fonte: Própria

Os fotoanodos obtidos na Fase 3 estão dispostos na Figura 22. A otimização do corante natural de jenipapo possibilitou um tingimento mais uniforme e estável. Ao contrário do iodólito utilizado na Fase 2, que não pôde ser identificado após a montagem das células, o iodólito padrão empregado na Fase 3 se mostrou comparativamente favorável.

4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Foi empregada a técnica de absorção no ultravioleta visível no espectrofotômetro UV-Vis conforme descrito em 3.9.2. Os espectros foram coletados nas mesmas condições de preparação da caracterização fotoeletroquímica posterior. Os resultados obtidos para os fotoanodos analisados foram plotados no gráfico apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Gráfico de absorbância por comprimento de ondas dos fotoanodos analisados



Fonte: Própria

Os espectros exibem as absorções dos materiais sensibilizados sobre o dióxido de titânio/FTO. Observou-se que o fotoanodo composto apenas pelo sensibilizador de corante de jenipapo apresentou uma banda de absorção com valor máximo de 591 nm. Já para o CdS como sensibilizador, observou-se uma faixa larga e intensa de absorção a partir de 500 nm para comprimentos de ondas menores. Notou-se uma intensa adsorção de CdS na camada de TiO_2 , enquanto a adsorção do corante de jenipapo é menos intensa.

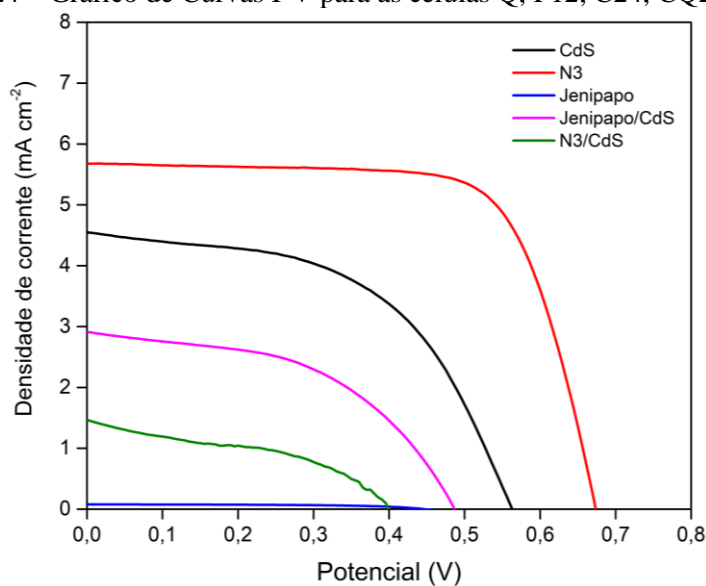
Os filmes híbridos apresentam ambas as absorções dos pontos quânticos e das moléculas de corante, tanto no filme corante/ponto quântico como na camada invertida. No entanto, as características dos espectros foram distintas. Para o filme híbrido ponto quântico/corante, ocorreu um deslocamento batocrômico da banda referente ao corante de jenipapo, para um maior comprimento de onda (597 nm) e com maior intensidade do que apenas o filme de corante (PAVIA et al., 2010). Para os fotoanodos em que o primeiro sensibilizador foi o corante de jenipapo, não ocorreu deslocamento de banda, mas houve perdas de intensidade de absorção tanto da banda do jenipapo como do CdS.

4.5. CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA

Com o propósito de avaliar melhor a adsorção e ação dos sensibilizadores dos fotoanodos, realizou-se a caracterização fotoeletroquímica das células solares da Fase 3, que apresentam somente a camada ativa, responsável direta pela adsorção do sensibilizador, além de terem sido otimizadas pela ação do ácido quenodesoxicólico e pelo iodólito padrão, conforme discutido anteriormente. A caracterização das células foi realizada a partir de irradiação solar simulada conforme descrito em 3.9.2.

As curvas I-V (densidade de corrente por potencial) obtidas para as células solares são apresentadas nas Figuras 24 e 25.

Figura 24 – Gráfico de Curvas I-V para as células Q, P12, C24, CQ24, PQ12



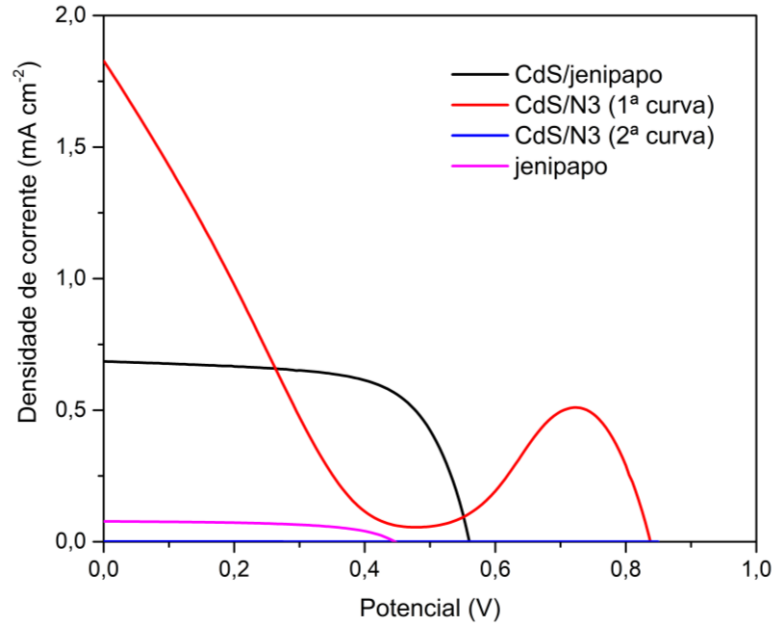
Fonte: Própria

O gráfico da Figura 24 possibilitou comparar as curvas de densidade de corrente por potencial das células de ponto quântico Cds, de corante sintético padrão N3, de corante natural de jenipapo, de corante natural de jenipapo com ponto quântico CdS, e de corante sintético padrão N3 com ponto quântico CdS. Quando comparadas as curvas das células que possuem cossensibilização, a curva da célula com corante de jenipapo e CdS é consideravelmente superior à curva do corante sintético padrão e CdS na mesma composição de contra-eletrodo/eletrólito, o que é um bom indicativo da cossensibilização proposta.

O gráfico da Figura 25 permitiu comparar as curvas de células com fotoanodos cossensibilizados primeiramente com CdS e posteriormente com corante. Nas células em que há cossensibilização de CdS com N3, o sistema em combinação com iodólito sofreu processos

de oxidação, o que não ocorreu nas células de CdS com jenipapo que, portanto, tiveram melhor resposta que as células com corante à base de rutênio.

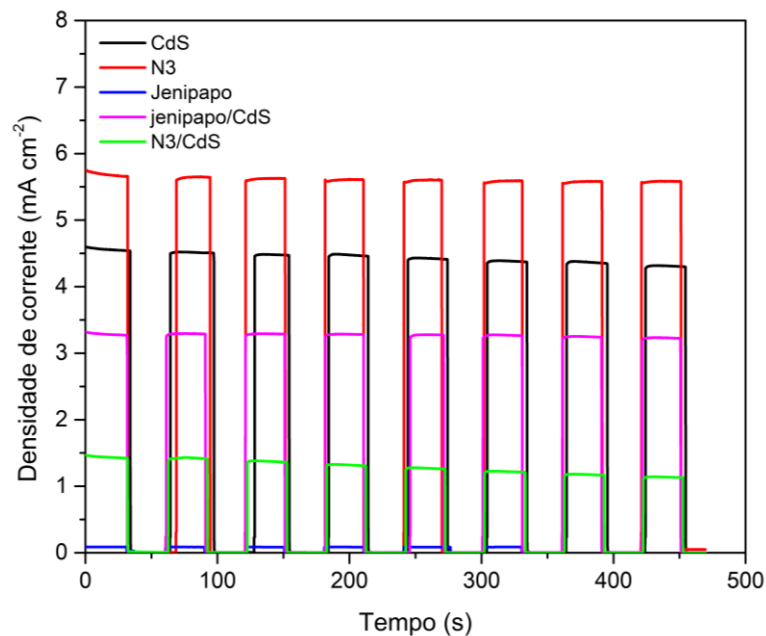
Figura 25 – Gráfico de Curvas I-V para as células QC24, QP12 e C24



Fonte: Própria

Na Figura 26, que apresenta o gráfico de Cronoamperimetria on-off das células solares, percebe-se que a célula com cossensibilização por corante de jenipapo e CdS apresentou maior densidade de corrente, aliada a maior estabilidade ao decorrer do tempo em comparação à célula de corante N3 com CdS.

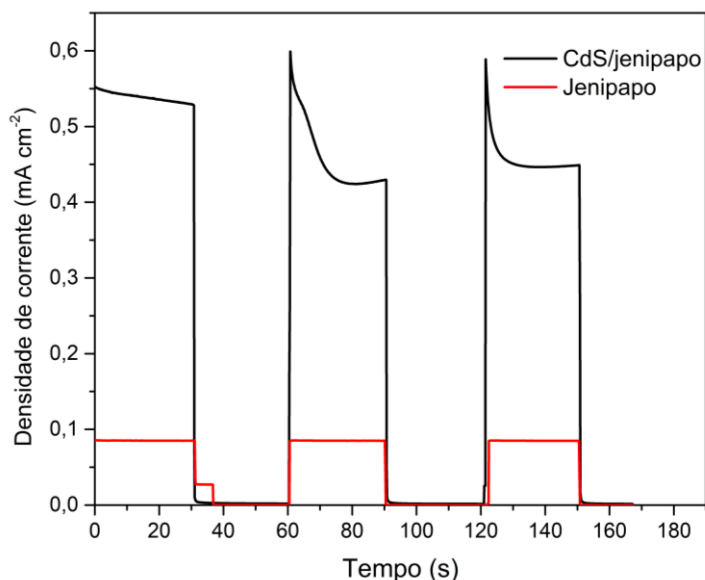
Figura 26 – Gráfico de Cronoamperimetria on-off para as células Q, P12, C24, CQ24 e PQ12



Fonte: Própria

Conforme observado na Figura 27, notou-se que a célula com cossensibilização por CdS e corante de jenipapo apresentou um pico de corrente no momento de incidência de luz, porém decaía com o tempo. Esse comportamento pode ser justificado pelo uso do eletrólito à base de iodo, uma vez que, mesmo com a camada de corante por cima e visualmente uniforme, o par redox pode não estar atuando corretamente, podendo não ser o eletrólito adequado para uma célula cossensibilizada. No entanto, é um indicativo ao se analisar outros parâmetros da célula.

Figura 27 – Gráfico de cronoamperimetria on-off para as células QC24 e C24



Fonte: Própria

Os parâmetros obtidos para as células solares da Fase 3 estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização fotoeletroquímica das células solares

Fotoanodo	Código	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FP	η (%)
Corante natural (A)	C24	0,490	0,0756	0,540	0,020
Corante natural (B)	C24	0,420	0,0508	0,562	0,012
CdS (A)	Q	0,559	4,35	0,526	1,280
CdS (B)	Q	0,562	4,50	0,538	1,360
CdS (C)	Q	0,562	3,95	0,540	1,200
Corante natural/CdS (A)	CQ24	0,494	3,25	0,430	0,690
Corante natural/CdS (B)	CQ24	0,487	2,90	0,496	0,700
Corante natural/CdS (C)	CQ24	0,421	2,05	0,429	0,370
N3/CdS (A)	PQ12	0,400	1,43	0,437	0,250
N3 (A)	P12	0,680	3,86	0,712	1,870
N3 (B)	P12	0,674	5,68	0,710	2,720
CdS/Corante natural (A)	QC24	0,544	0,540	0,681	0,200
CdS/Corante natural (B)	QC24	0,561	0,685	0,661	0,254
CdS/Corante natural (C)	QC24	0,554	0,394	0,673	0,147

Fonte: Própria

Conforme pode ser observado na Tabela 2, em comparação ao fotoanodo sensibilizado com corante natural de jenipapo (C24), o fotoanodo com corante sintético padrão N3 (P12) demonstrou parâmetros superiores. Porém, quando comparados os fotoanodos em cossensibilização (CQ24 e PQ12), o corante natural com CdS demonstrou todos os parâmetros em média superiores: potencial de circuito aberto, densidade de corrente de curto-circuito, fator de preenchimento e eficiência de fotoconversão, o que ressalta o potencial de utilização do corante natural de jenipapo junto ao ponto quântico CdS como cossensibilizadores.

5. CONCLUSÃO

A partir do fruto verde, foi possível extrair o corante do jenipapo, extração cujos melhores resultados foram obtidos utilizando água como solvente. Demonstrou-se viável a cossensibilização dos fotoanodos com pontos quânticos de CdS e com o pigmento natural extraído. Através dos resultados obtidos a partir das análises de absorção no UV-Visível, observou-se que a cossensibilização pode promover a absorção da luz irradiada pelo sol em mais intervalos de comprimento de onda, o que é um indicativo de que o fotoanodo cossensibilizado pode melhorar a eficiência das células solares.

A utilização do ácido quenodesoxicólico favoreceu a adsorção mais homogênea do pigmento. Para melhorar a eficiência das células, ainda há necessidade de se adequar à configuração da célula para a cossensibilização, como por exemplo, desenvolvendo um eletrólito adequado, ou aplicando outro tipo de contraeletrodo. Embora a eficiência não tenha sido maior, outros parâmetros das células, como fator de preenchimento, tiveram um aumento expressivo com a cossensibilização. Por fim, os resultados obtidos evidenciam a potencial aplicação deste tipo de fotoanodo em células solares de terceira geração, principalmente nos casos em que o pigmento é utilizado como sensibilizador acima da adsorção prévia de CdS.

6. PERSPECTIVAS

A proposta de cossensibilização de fotoanodos para células solares utilizando pigmento natural e ponto quântico se demonstrou bastante promissora. Há muito espaço para se explorar mais alternativas que favoreçam a otimização da célula. Para se obter melhores resultados, é possível, por exemplo, desenvolver um eletrólito contendo um par redox adequado para a configuração, bem como um contra-eletrodo adequado. Apresentam-se como sugestões um contra-eletrodo à base de cobalto ou à base de carbono. A aplicação de todas as camadas (primeira camada bloqueadora, camada ativa, camada reflexiva e segunda camada bloqueadora) pode melhorar a eficiência da célula.

Além disso, há diversos corantes naturais em potencial para serem testados. O Brasil é um país muito rico em biodiversidade de matérias-primas e, paralelamente, possui alto potencial para produção de energia solar. Essas oportunidades tornam propícias e atraentes mais pesquisas na área, de forma a contribuir para o desenvolvimento de diversos setores, assim como estimular propostas mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- AMÂNCIO, M. A. et al. **Natural dyes from Amazon Forest: potential application in dye-sensitized solar cells**. Revista Matéria, 2021.
- ANDRADE, E. L. et al. **Otimização Experimental do Processo de Obtenção do Corante Azul de Jenipapo em Leito de Jorro**. XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, Paraná, 2017.
- BUHLER, A. J.; SANTOS, F. H.; GABE, I. J. **Uma Revisão Sobre as Tecnologias Fotovoltaicas Atuais**. VII Congresso Brasileiro de Energia Solar. Gramado, 2018.
- CARELLA, A.; BORBONE, F.; CENTORE, R. **Research Progress on Photosensitizers for DSSC**. Frontiers in Chemistry, 2018.
- COSTA, S. V. **Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas NiO obtidas por Método Hidrotermal**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do ABC, 2011.
- ELY, F.; SWART, J. W. **Energia Solar Fotovoltaica de Terceira Geração**. Espaço IEEE (Institute of Electrical and Electronic Engineers). Disponível em: <<http://www.ieee.org.br/wp-content/uploads/2014/05/energia-solar-fotovoltaica-terceira-geracao.pdf>>. Publicação em: outubro de 2014. Acesso em: 06 de novembro de 2021.
- EPE (Empresa de Pesquisa Energética). **Matriz Energética e Elétrica**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 26 de novembro de 2021.
- FEITOSA, A. V.; SOUZA, J. H. A.; CAVALCANTE, F. S. A. **Células solares sensibilizadas com corantes naturais extraídos das plantas Nerium oleander e Portulaca grandiflora**. Ciência e Natura, 2016.
- GALLAS, M. R. **Semicondutores**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/~marcia/ES_aula3.pdf>. Acesso em: 06 de outubro de 2021.
- GOVERNO FEDERAL DO BRASIL. **Entenda como a matriz elétrica brasileira está mudando**. Disponível em: <<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2021/08/entenda-como-a-matriz-eletrica-brasileira-esta-mudando>>. Acesso em: 06 de outubro de 2021.
- JESUS, Y. L.; LOPES, E. T.; COSTA, E. V. **Descobrimos as Ciências na Cultura Indígena: Pinturas Corporais**. Revista Curiá: Múltiplos Saberes, v. 1, n. 1, 2015.
- KAMAT, P. V. **Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer**. Accounts of Chemical Research, 2012.
- KAMAT, P. V. **Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics**. J. Phys. Chem. Lett., 2013.

LAURA, G. A. **Pasta de TiO₂ para uso em Células Solares Fotovoltaicas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá, 2017.

MACHADO, C. T.; MIRANDA, F. S. **Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão**. Rev. Virtual Quím., v. 7, n. 1, 2015.

NAZEERUDDIN, Md. K; BARANOFF, E.; GRATZEL, M. **Dye-sensitized solar cells: A brief overview**. Solar Energy, 2011.

NOGUEIRA, A. F. **Células Solares de “Gratzel” com Eletrólito Polimérico**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

NREL. **Best Research-Cell Efficiency Chart**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 06 de outubro de 2021.

PACHECO, F. **Energias Renováveis: breves conceitos**. Economia em Destaque, Conjuntura e Planejamento. Salvador, 2006.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. Centage Learning, 2010.

PEZERICO, V. N. O. **Estudo Comparativo para Carregamento de Carros Elétricos através de Geração Distribuída e Análise Econômica**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Maria, 2020.

RAPHAEL, E. et al. **Células Solares de Perovskitas: Uma Nova Tecnologia Emergente**. Quím. Nova, v. 41, n. 1, 2018.

ROSA, A. R. O.; GASPARIN, F. P. **Panorama da Energia Solar Fotovoltaica no Brasil**. Revista Brasileira de Energia Solar, Ano 6, Volume VII, Número 2, 2016.

ROSA, L. T. A. **Preparo de Fotoanodos a Base de TiO₂ Sensibilizados com Pontos Quânticos para Aplicação em Células Fotovoltaicas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, 2019.

ROVARIS, B. C. **Jenipapo (*Genipa americana* L.) como corante azul natural**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2020.

RUHLE, S.; SHALOM, M.; ZABAN, A. **Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells**. Chem. Phys. Chem., 2010.

SHALOM, M. et al. **Quantum Dot-Dye Bilayer-Sensitized Solar Cells: Breaking the Limits Imposed by the Low Absorbance of Dye Monolayers**. J. Phys. Chem. Lett., 2010.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. **Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells**. J Appl Phys, 1961.

SIGMA ALDRICH. **Genipin**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sigma/g4796>>. Acesso em: 09 de maio de 2022.

SILVA, R. S. et al. **Células solares “caseiras”**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 26, n. 4, 2004.

SILVA, R. S. **O Sagrado nas Pinturas Corporais Indígenas Potiguara da Paraíba**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, Paraíba, 2020.

SOLARGIS. **Solar Resource Maps and GIS data for 200+ countries**. Disponível em: <<https://solargis.com/maps-and-gis-data/overview>>. Acesso em: 26 de novembro de 2021.

TORRES, D. G. B. et al. **Células Fotovoltaicas: Desenvolvimento e as Três Gerações**. Revista Técnico-Científica do CREA-PR (Conselho Regional de Engenharia e Agronomia do Paraná), 2019.

TOUYAMA, R. et al. **Studies on the Blue Pigments Produced from Genipin and Methylamine. I. Structures of the Brownish-Red Pigments, Intermediates Leading to the Blue Pigments**. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, v. 42, 1994.

VALE, B. R. C. **Preparação e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe: Um Estudo da Síntese à Aplicação em Células Solares**. Dissertação de Pós-Graduação, Universidade Federal de São João Del-Rei, 2017.

VITORETI, A. B. F. et al. **Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares**. Rev. Virtual Quím., 2017.

VITORETI, A. B. F. et al. **Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos**. Química Nova, v. 40, n. 4, 2017.