



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTES NATURAL E SINTÉTICO**

IVANA DE SOUZA CHRIST

Florianópolis
Setembro/2021

Ivana de Souza Christ

**CONSTRUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR
CORANTES NATURAL E SINTÉTICO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Daniela Zambelli Mezalira

Juliana Eccher

Florianópolis
Setembro/2021

Agradecimentos

Agradeço a toda minha família, em especial, meus pais, que sempre me apoiaram. A todos meus bons professores, por seus ensinamentos incomensuráveis, suas incansáveis tentativas de nos fazerem entender os conteúdos que não são nada fáceis de serem entendidos, e, não só na área acadêmica, mas também pessoal, por nos instruírem a sermos pessoas melhores: com vocês aprendi que a educação é a essência de qualquer nação, é o pilar mais importante para a construção de sociedade e bem-estar, qualquer vetor que não nos leve em direção à educação é o início do caos e do fracasso. Também agradeço a todos meus amigos e colegas de curso, por serem meu combustível daqueles dias longos e exaustivos (que foram vários): com vocês aprendi que a vida é leve mesmo em dias difíceis se vivermos com alegria e diversão. E a todos, que, de alguma forma, participaram da minha trajetória até aqui.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 QUESTÃO ENERGÉTICA.....	11
2.2 EFEITO FOTOVOLTAICO	11
2.3 EFEITO FOTOELETROQUÍMICO	12
2.4 CÉLULAS SOLARES	13
2.4.1 Tipos de Células Solares	14
2.4.2 Células Solares Sensibilizadas por Corantes	15
2.5 CORANTES E A INTERAÇÃO COM A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA.....	17
2.5.1 Corante natural extraído de sementes de urucum	19
2.5.2 Corante Alaranjado de Metila	21
3. OBJETIVOS	22
3.1 OBJETIVO GERAL.....	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	23
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
4.2.1 Preparação das soluções dos corantes	23
4.2.1.1 <i>Extração do corante natural de sementes de urucum</i>	23
4.2.1.2 <i>Preparação da solução de alaranjado de metila</i>	23
4.2.2 Preparação dos eletrodos	24
4.2.2.1 <i>Preparação do eletrodo negativo: Preparação da suspensão de TiO₂</i>	24
4.2.2.2 <i>Preparação do eletrodo positivo: Preparação do carvão ativado</i>	25
4.2.3 Preparação do eletrólito	25
4.2.4 Adsorção do corante sobre o filme de TiO₂	25
4.2.5 Montagem da célula solar sensibilizada por corante	25
4.2.6 Teste de funcionamento da célula solar sensibilizada por corante	26
4.2.7 Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 MEDIDAS DE TENSÃO DAS CÉLULAS SOLARES	27
5.2 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE SURFACTANTE NA DISPERSÃO DE TIO ₂	29
5.3 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DA DISPERSÃO DE TIO ₂	31
5.4 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DO SUBSTRATO NO CORANTE.....	32
6. CONCLUSÃO	35
7. REFERÊNCIAS	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.....	12
Figura 2 – Esquema demonstrando que o corante absorve o fóton da radiação solar, ocasionando a excitação eletrônica, fazendo com que o elétron saia do HOMO e vá para o LUMO, transferindo o elétron imediatamente para o SC, gerando corrente ..	17
Figura 3 – Estrutura química da bixina	20
Figura 4 – Estrutura química da norbixina	20
Figura 5 – Valores de <i>band gap</i> para o dióxido de titânio, bixina e norbixina	20
Figura 6 – Estrutura química do Alaranjado de Metila	21
Figura 7 – Montagem da célula solar sensibilizada por corante em um arranjo tipo sanduíche	27
Figura 8 – Imagem fotográfica dos filmes formados sobre os substratos de vidro recoberto com ITO (a) da suspensão de TiO ₂ contendo o surfactante Triton X-100 e (b) da suspensão de TiO ₂ puro	30
Figura 9 – Filmes obtidos através da variação da quantidade de deposição da solução TiO ₂ - TX sobre os substratos de vidros.....	32
Figura 10 – Imagem fotográfica do eletrodo negativo submerso nas soluções dos corantes: (a) alaranjado de metila e (b) urucum	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores dos testes iniciais de tensão elétrica obtidos para oito células sensibilizadas: quatro com o corante natural urucum e quatro com corante sintético alaranjado de metila.....	28
Tabela 2 – Valores de tensão elétrica obtidos para células sensibilizadas com o corante natural urucum e o corante sintético alaranjado de metila.....	29
Tabela 3 – Valores de tensão elétrica obtidos para células sensibilizadas com o corante natural urucum e o corante sintético alaranjado de metila em diferentes tempos de imersão.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS

CSSCs	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
SC	Semicondutor
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$)
ITO	Óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)
BC	Banda de condução
BV	Banda de Valência
IEA	Agência internacional de energia
BEN	Balanço energético nacional
GWh	Gigawatt-hora
UV	Radiação na região do ultravioleta
IV	Radiação na região do infravermelho
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular de mais baixa energia não ocupado
AM	Alaranjado de metila
LED	Diodo emissor de luz

RESUMO

A energia solar é convertida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico e constitui a base de uma célula solar. O efeito fotovoltaico foi observado em 1839 por Edmond Becquerel e com o avanço dessa tecnologia, na década de 90, o suíço Michael Grätzel desenvolveu a Célula Solar Sensibilizada por Corante (CSSC). Essas células são constituídas por semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2), o qual é sensibilizado por um corante que tenha grande absorvidade em um amplo intervalo de comprimento de onda. Neste trabalho foram construídas CSSC utilizando como ânodo um substrato de vidro recoberto com ITO onde foi adicionada uma suspensão do semicondutor TiO_2 comercial P2 e como cátodo um substrato de vidro recoberto com ITO onde foi adicionada uma suspensão contendo carvão ativado. Utilizou-se como eletrólito uma solução contendo o par redox triiodeto (I_3^-) e iodeto (I^-). Como sensibilizadores das células foram utilizados o corante sintético alaranjado de metila e o corante natural extraído das sementes do urucum, uma planta nativa da América Tropical. A eficiência dos dispositivos foi avaliada pelos valores de tensão elétrica sendo as medidas realizadas durante a irradiação dos dispositivos com luz branca (lâmpada LED) e apresentaram os seguintes valores máximos de tensão elétrica medidos: para o corante extraído das sementes de urucum, 510 mV e para o corante alaranjado de metila, 517 mV. Avaliou-se a adição de Triton X-100 na dispersão do TiO_2 sendo que a presença do surfactante proporcionou a formação de um filme mais homogêneo, melhor aderido ao substrato da célula e conseqüentemente diminuindo a quantidade de fissuras no filme após seco. A quantidade ideal da dispersão de TiO_2 depositada sobre o substrato foi de duas gotas da suspensão, obtendo-se um filme homogêneo e com menos rachaduras. O estudo do tempo de imersão do eletrodo contendo o TiO_2 nas soluções aquosas dos corantes indicou que tempos maiores do que uma hora não aumentaram significativamente a tensão elétrica das células, sendo esse tempo suficiente para que a adsorção dos corantes sobre a superfície do semicondutor ocorresse de forma satisfatória. É importante ressaltar que este trabalho foi desenvolvido em tempos de pandemia de COVID-19 e, devido a restrições de acesso ao laboratório, todos os resultados apresentados aqui foram obtidos através de experimentos realizados em casa.

Palavras-chave: energia renovável, célula solar sensibilizada por corante, urucum, alaranjado de metila.

1. INTRODUÇÃO

Mundialmente, a matriz energética é baseada, em sua maioria, em fontes não renováveis. O combustível fóssil é uma matéria-prima esgotável e caminhamos para uma possível escassez, como a crise do petróleo, que ocorreu em 1973^a. Além disso, a queima desses combustíveis produz gases poluentes que aumentam os danos ambientais. Dessa forma, cresce a busca por novas formas de obtenção de energia a partir de fontes renováveis e limpas. A energia solar, além de uma fonte de energia limpa, é uma das formas mais baratas de produzir eletricidade. Uma vez feito o investimento inicial, ela pode reduzir em até 95% o gasto com energia elétrica a médio e longo prazo. Outro fator importante a ser destacado é que o Brasil tem uma posição geográfica privilegiada e possui um elevado índice de incidência solar, fazendo com que a captação da luz do sol se torne ainda mais simples e eficiente.

A conversão de energia solar em energia elétrica é designada efeito fotovoltaico e ocorre quando as partículas da luz solar colidem com os átomos dos materiais constituintes das células solares gerando movimento de elétrons e criando a corrente elétrica. Esse efeito foi observado pela primeira vez em 1839 por Edmond Becquerel, que produziu uma corrente elétrica ao expor à luz dois eletrodos de prata mergulhados em um eletrólito.¹ Depois de Becquerel, surgiram outros pesquisadores que contribuíram para o avanço dessa tecnologia, como o suíço Michael Grätzel que, na década de 90, desenvolveu as Células Solares Sensibilizadas por Corantes (CSCCs).

Até os anos 90, a sensibilização de semicondutores (SC) em células solares utilizando moléculas orgânicas era pouco eficiente. Foi só após a publicação do trabalho de Grätzel, em 1991, que houve um crescimento na eficiência dessas células, sendo por isso também chamadas de células de Grätzel. Esta melhora demonstrou que a utilização de nanopartículas de um óxido metálico que apresenta uma camada nanoporosa gera uma grande área superficial, adsorvendo altas quantidades de corantes.

Representando quase 90% dos módulos solares comercializados mundialmente, estão as células solares a base de silício. Uma das grandes razões da energia solar fotovoltaica ser pouco utilizada é o elevado custo de fabricação desses

dispositivos, sendo um obstáculo para sua popularização. Dessa forma, as Células Solares Sensibilizadas por Corantes são mais promissoras e representam uma alternativa interessante para a produção de módulos solares de baixo custo. Algumas vantagens para estes dispositivos é que podem ser feitos de diversos materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, apresentam maior resistência mecânica, podem ser flexíveis e sua fabricação pode ser feita com materiais de baixo custo em relação às células de silício. Além disso, não emitem gases poluentes e ao utilizar o dióxido de titânio (TiO_2) faz-se uso de um composto que não é tóxico e que pode ser encontrado na natureza.

As CSSCs são constituídas de três partes principais: um contra eletrodo (cátodo), um fotoanodo e um eletrólito líquido. O contra eletrodo é preparado a partir da deposição de uma fina camada do catalisador, comumente utilizada a platina, na superfície de um substrato de vidro condutor transparente. Recentemente, são usados outros tipos de materiais catalíticos, como grafite, nanotubos de carbono, polímeros condutores, grafeno, dentre outros. Este vidro condutor transparente contém, geralmente, dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ / FTO) ou óxido de índio dopado com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ / ITO). O fotoanodo é preparado a partir da deposição de uma fina camada de um semicondutor, como o TiO_2 , sobre o substrato. Esta fina camada de TiO_2 é então sensibilizada por um corante.

O corante tem como principal função absorver luz proveniente do sol. Sendo assim, o corante deve cumprir alguns requisitos para que possa ser utilizado nas CSSCs, tais como: absorver radiação solar numa ampla faixa espectral; injetar elétrons na Banda de Condução (BC) do semicondutor a partir do seu estado excitado; ter excelente estabilidade permitindo a realização de milhares de ciclos de oxidação-redução, gerando um tempo de vida operacional de cerca de 20 anos. Inúmeros corantes têm sido estudados para a aplicação em CSSC, eles podem ser naturais, como o obtido das sementes do urucum, ou sintéticos, como o azo composto alaranjado de metila.

Dentro desse contexto, o presente trabalho visa a produção de Células Solares Sensibilizadas por Corantes natural e sintético, buscando avaliar a eficiência desses dispositivos através de medidas de tensão elétrica utilizando um multímetro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 QUESTÃO ENERGÉTICA

Segundo o professor Richard E. Smalley, da Rice University, a energia ocupa o primeiro lugar entre os dez maiores problemas a serem enfrentados pela humanidade nos próximos 50 anos². Através da matriz elétrica é possível observar quais são as fontes utilizadas para a geração de eletricidade, que pode ser representada por estado, país ou em todo o mundo. Segundo a agência internacional de energia (IEA)³, a matriz elétrica mundial é baseada, principalmente, em fontes não renováveis, como os combustíveis fósseis, carvão e gás natural. Com menos de 30% da produção mundial de energia elétrica estão as fontes renováveis, sendo que a geração de eletricidade a partir da energia solar representa menos de 7,3%.

Por outro lado, quando se trata da matriz elétrica brasileira, segundo o Balanço Energético Nacional (BEN)⁴, publicado em 2020, tendo como base o ano de 2018, apesar da maior parte da energia elétrica gerada no Brasil ser através de uma fonte renovável, como as usinas hidrelétricas, por exemplo, que representam um total de 66,6%, a energia solar participa com menos de 1,0% do total produzido. Esse número é muito baixo e pouco explorado, considerando o potencial do Brasil. Devido a sua localização geográfica, o Brasil é o país que mais recebe irradiação solar no mundo, segundo o Atlas Brasileiro de energia solar.

Diversos países, tais como Alemanha, Estados Unidos, Canadá, Portugal, Japão e Brasil, estão aderindo a essa tecnologia, pois é uma fonte limpa e uma alternativa para suprir a grande demanda energética mundial⁵. Atualmente, existem aproximadamente 3.900 usinas solares no Brasil e no ano de 2020 foi inaugurada a maior usina de energia solar, localizada no estado do Piauí, na cidade de São Gonçalo do Gurguéia, com capacidade de até 1.500 GWh por ano, evitando a emissão de quase 900 mil toneladas de dióxido de carbono (CO₂) por ano na natureza⁶. A geração de energia elétrica a partir da energia solar está fundamentada no efeito fotovoltaico e fotoeletroquímico.

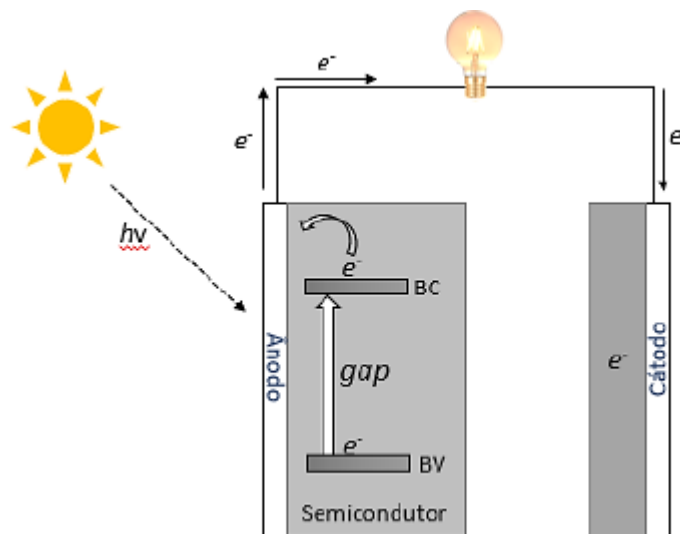
2.2 EFEITO FOTOVOLTAICO

O efeito fotovoltaico resulta na geração de energia (tensão ou corrente) elétrica a partir de um material semicondutor exposto à luz. Quando a luz incide sobre a

superfície de um semicondutor, ela faz com que os elétrons do material sejam deslocados promovendo a geração de pares elétron / buraco, que são então transportados pela estrutura do dispositivo, resultando no desenvolvimento de tensão elétrica entre dois eletrodos. Ou seja, com a absorção da luz pelo semicondutor, os elétrons são deslocados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um buraco / lacuna na banda de valência. Assim, tem-se a interface do semicondutor com diferentes tipos de condutividade, uma negativa (elétron livre), e outra positiva (lacuna / buraco). A barreira de potencial irá impedir que esse elétron volte para a BV e preencha a lacuna deixada⁷.

Esses elétrons são transportados pela estrutura do dispositivo, produzindo corrente elétrica, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 — Esquema simplificado representando o funcionamento de um dispositivo fotovoltaico.



Fonte: Adaptado de LONGO, Claudia e colaboradores⁸.

Para promover o elétron da banda de valência do material semicondutor para a sua banda de condução, é necessária uma quantidade mínima de energia (proveniente do sol)⁷. Essa quantidade é equivalente ao valor do *gap* de energia de cada material em particular e normalmente é medida em elétron-volt (eV).

2.3 EFEITO FOTOELETROQUÍMICO

O efeito fotoeletroquímico em células solares consiste na capacidade dos materiais de absorverem energia através da incidência da luz do sol e, por meio da excitação eletrônica, desencadear processos químicos. Nesses dispositivos é feita

uma conexão entre duas superfícies distintas, um corante e um semicondutor. O corante, que está adsorvido na superfície do semicondutor, é o responsável por absorver a radiação solar, promovendo a excitação eletrônica (pares elétron-buraco). Ou seja, os elétrons do corante saem do seu estado fundamental e passam para um estado com maior nível de energia. Esses elétrons excitados são transferidos para o semicondutor e se movem em direção a um eletrodo coletor, produzindo corrente elétrica⁹.

2.4 CÉLULAS SOLARES

O sol emite radiações eletromagnéticas devido a reações que ocorrem em seu núcleo e em sua superfície. Porém, apenas uma pequena fração desta radiação chega à Terra, sendo transformada em energia luminosa na superfície do nosso planeta. Essa luz que atinge a atmosfera é chamada de insolação e é composta principalmente de luz visível, radiação ultravioleta (UV) e infravermelha (IV)⁹. A luz solar e qualquer outro tipo de luz emitida por uma fonte é composta por fótons, podendo ter aspectos tanto de uma onda eletromagnética como de uma partícula, dependendo das circunstâncias em que se encontra.

Além disso, um fator importante na instalação de módulos fotovoltaicos, é que como os raios solares incidem com ângulos diferentes sobre a Terra durante o ano, para que a luz proveniente do sol seja totalmente aproveitada, o posicionamento específico desses módulos pode maximizar a absorção da luz solar e aumentar a eficiência na obtenção de energia¹⁰.

A descoberta da energia solar fotovoltaica teve seu início em 1839 com o francês Becquerel, que descobriu o comportamento do efeito fotovoltaico. Através de sólidos em soluções eletrolíticas, ele observou que ao colocar placas metálicas imersas em um eletrólito apropriado e expondo-as à luz, produziam uma pequena diferença de potencial e corrente elétrica. A palavra fotovoltaica é a junção do termo “foto”, originado do grego “phos” que significa luz e do termo “voltaico”, em homenagem ao italiano Alessandro Volta (1745-1827), pioneiro no estudo da eletricidade. Atualmente, a aplicação da interface entre uma placa de cobre (Cu) e o óxido de cobre (CuO) feito por Becquerel é denominada célula solar de junção Schottky¹¹.

Adams e Day, em 1877, também observaram o efeito fotovoltaico, porém em um material sólido composto de selênio. Estudos posteriores sobre o efeito fotovoltaico em selênio (Se) e óxido cuproso (Cu_2O) levaram ao desenvolvimento de células fotovoltaicas de selênio, que foram, por muitos anos, usadas em fotografia. Em 1914, já era obtido 1% de eficiência nas células de selênio. O cientista Donald Reynolds descobriu que sulfeto de cádmio (CdS), um pó amarelo usado como pigmento, poderia transformar luz solar em eletricidade com eficiência de 6%, na sua forma cristalina. Este dispositivo movia o ponteiro de um relógio, mesmo com sua instabilidade.

Em 1958, a célula solar de silício monocristalino já atingia 15% de eficiência e foi aplicada pela primeira vez em um sistema telefônico na área rural da Geórgia, Estados Unidos da América (EUA). Neste mesmo ano, foi usada em um veículo espacial, pois era uma fonte de energia confiável e de longa duração. Células de silício monocristalino foram o principal foco de pesquisa e viraram protótipos para a construção de todas as células de homojunção. Porém, sua aplicação ocorreu somente em meados dos anos 70, após a crise político-econômica no Oriente Médio e o embargo do petróleo. Atualmente essas células podem também ser usadas em telecomunicações, áreas isoladas, bombeamento de água, processamento de alimentos, sistemas de refrigeração, entre outros¹¹.

2.4.1 Tipos de Células Solares

As células fotovoltaicas podem ser divididas em três gerações. As células solares de silício, são de primeira geração, as de filmes finos, são de segunda geração, e as células solares sensibilizadas por corante são consideradas de terceira geração, juntamente das células orgânicas. Estes dispositivos podem ser feitos de diversos materiais semicondutores, orgânicos ou inorgânicos, cada um com suas próprias características.

A energia gerada por essas células tem variadas aplicações, como em equipamentos eletrônicos e industriais. Porém, seu emprego ainda é restrito devido ao baixo rendimento em comparação com as fontes de energias tradicionais (não-renováveis). Portanto, para que esta tecnologia seja empregada em grande escala,

ainda é necessário diminuir seu preço de mercado e melhorar seu rendimento, tornando-as assim atrativas do ponto de vista comercial⁹.

2.4.2 Células Solares Sensibilizadas por Corantes

Esses dispositivos são formados por dois eletrodos. Um será o ânodo foto-sensibilizado (eletrodo negativo), baseado em um material semiconductor, um eletrólito e um cátodo foto-eletroquímico (eletrodo positivo).

Ambos os eletrodos devem ser recobertos por materiais condutores que transportarão os elétrons gerados no fotoanodo para o contra eletrodo. Dentre os condutores mais comuns estão o óxido de estanho dopado com flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$, conhecido como FTO¹², e o óxido de índio dopado com estanho $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, conhecido como ITO¹³. A dopagem é um procedimento de adição de impurezas químicas, no qual é possível controlar a concentração de portadores de carga e assim modificar as propriedades elétricas do material, diminuindo sua resistência elétrica. Neste caso, as impurezas são o flúor e o estanho, que são adicionados a fim de aumentar a condutividade elétrica dos óxidos. O flúor, por exemplo, apresenta sete elétrons em sua camada de valência e substitui o oxigênio na estrutura cristalina do SnO_2 agindo como doador de elétrons, facilitando a movimentação de portadores de carga, fazendo com que o material se torne mais condutor.

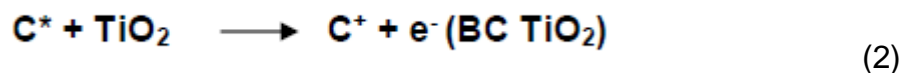
Sobre o fotoanodo (eletrodo negativo) é depositada uma fina camada de óxido de titânio, que age como semiconductor (aprisionando e transportando o elétron perdido pelo corante para o contra eletrodo), sendo então aquecido a altas temperaturas para que o óxido de titânio adquira características nanoporosas, que é de fundamental importância, pois assim, obtém-se uma elevada área superficial, adsorvendo altas quantidades do corante. Posteriormente, ele é coberto por um corante (sensibilizador), porque o semiconductor absorve apenas uma pequena fração de fótons provenientes da luz solar (na região do UV), já com o uso do corante, os fótons da luz visível também serão absorvidos. Os elétrons no estado excitado do corante passam para a banda de condução do TiO_2 . Dessa forma, o sensibilizador absorverá a luz solar e passará para o estado excitado (equação 1), transferindo elétrons para a banda de condução do semiconductor (equação 2)¹⁴.

A energia gerada por estas células ocorre pela excitação dos elétrons do corante, que são então injetados na banda de condução do TiO_2 ¹⁵.

Excitação do corante através da luz do sol



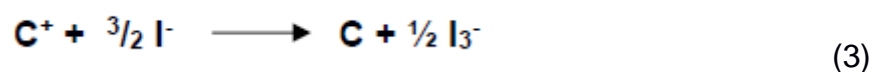
Transferência de e^- do corante para o semiconductor



Onde **C** = corante.

Já o contra eletrodo (eletrodo positivo) é recoberto com uma fina camada de catalisador, que normalmente é constituído de nanopartículas de platina, grafite ou outros materiais, como polímeros condutores, nanotubos de carbono ou carvão ativado.

Por fim, é adicionado um eletrólito líquido que contém um par redox, com a função de regenerar o corante. Um exemplo de par redox utilizado nesses dispositivos são os íons triiodeto (I_3^-) e iodeto (I^-), conforme representado nas equações 3 e 4¹⁶.

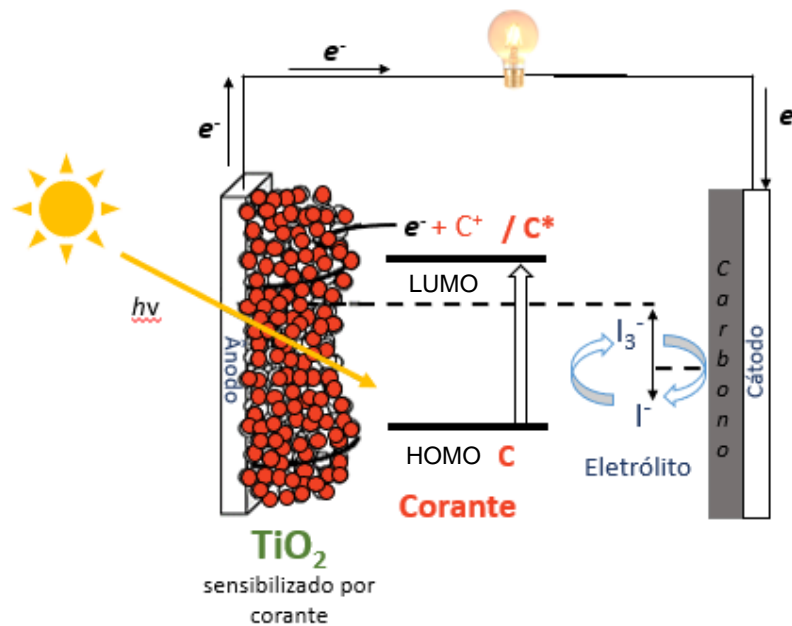


Regeneração do eletrólito pelo contra eletrodo da célula:



A Figura 2 mostra o esquema de uma célula fotovoltaica com a reação de oxirredução que ocorre do íon iodeto, presente no eletrólito, durante o efeito fotoeletroquímico em células solares¹⁵. No esquema apresentado está demonstrado a excitação do elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado (LUMO).

Figura 2 — Esquema demonstrando que o corante absorve o fóton da radiação solar, promovendo a excitação eletrônica, transferindo o elétron imediatamente para o TiO_2 , gerando corrente.



Fonte: Adaptado de LONGO, Claudia e colaboradores⁸.

Um problema do emprego das CSSCs, a nível industrial, é seu baixo rendimento em comparação com as células preparadas com silício. Porém, ela apresenta muitas vantagens¹¹, tais como:

- Melhor relação custo/benefício;
- Melhor aproveitamento de uma ampla faixa de luminosidade, devido à habilidade de usar corantes que absorvem radiação na região do UV -VIS;
- Menos sensíveis ao ângulo de incidência da radiação solar;
- Menos sensíveis a condições de nebulosidade parcial;

2.5 CORANTES E A INTERAÇÃO COM A RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

O uso de corantes, chamados também de sensibilizadores, em células solares são necessários porque o semicondutor (TiO_2) não absorve energia na região visível do espectro eletromagnético devido ao seu grande *band gap* de cerca de 3,2 eV¹⁶. O *band gap* é um intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

A luz solar e qualquer outro tipo de luz emitida por uma fonte é composta por fótons. Os fótons podem ser absorvidos ou emitidos por átomos ou moléculas e, quando um fóton é absorvido, sua energia é transferida para tal molécula ou átomo.

Além disso, como a energia é quantizada, toda a energia do fóton é transferida de forma integral, não podendo ser transferida frações dessa energia.

Esta mudança de energia é diretamente proporcional à frequência do fóton emitido ou absorvido. E esta relação é feita através da equação de Planck (equação 5):

$$E = h \nu \quad (5)$$

E = energia do fóton absorvido ou emitido;

h = constante de Planck (com valor de $4,14 \times 10^{-15}$ eV s);

ν = frequência do fóton / radiação eletromagnética (dada em 1/s = Hertz, Hz)

Portanto, para que os elétrons de um material possam sair da banda de valência e ir para a banda de condução, o fóton que o atingir deve ter a energia mínima do valor do *band gap*, que é característico de cada material em específico. No caso do TiO₂, essa diferença de energia é de 3,2 eV.

Portanto:

$$\nu = \frac{3,2 \text{ eV}}{4,14 \times 10^{-15} \text{ eV s}} = 7,7 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Ou seja, para que o fóton tenha essa energia de 3,2 eV, é necessário que a radiação eletromagnética tenha a frequência de $7,7 \times 10^{14}$ Hz, portanto, na região do ultravioleta, com comprimento de onda de aproximadamente 389 nm.

Este valor do *band gap* do semicondutor de 3,2 eV é considerado um valor grande de energia, já que 1 eV consiste na quantidade de energia armazenada por um elétron que atravessa uma diferença de potencial de um Volt.

Nos materiais condutores, por exemplo, os valores de energia do *band gap* é muito baixa ou quase nula, o que facilita a passagem dos elétrons para a banda de condução, estabelecendo corrente. Já nos materiais isolantes, essa banda de energia é muito larga, geralmente acima de 4 eV, dificultando essa passagem e, portanto, a corrente. Nos materiais semicondutores a distância entre essas bandas tem um valor intermediário, como no caso do dióxido de titânio, logo, estes materiais têm a característica de serem normalmente isolantes, mas, sob alguma ação externa, como temperatura, campo elétrico ou iluminação passam a conduzir¹⁷.

Dessa forma, o papel do corante é absorver energia da luz solar de forma eficiente e promover reações de transferência de elétrons para o semicondutor.

Além disso, a molécula do corante deve conter grupos funcionais específicos para que a adsorção seja efetiva na superfície do semicondutor. Isso ocorre devido às interações ácido-base de Lewis entre a molécula do corante e a superfície do semicondutor. Como o átomo de titânio (Ti^{4+}) tem um caráter forte de Lewis e é hexacoordenante, ou seja, pode se ligar a outros seis átomos, porém, esse átomo fica associado a apenas quatro átomos de oxigênio, devido a rede cristalina do dióxido de titânio ser tetragonal, dessa forma, fica sobrando duas ligações possíveis e resultando, assim, em sua forte interação com as bases de Lewis. Grupos funcionais como carboxilatos, fosfatos e sulfatos atuam como bases fortes de Lewis¹⁵. Logo, a molécula do corante que contenha um ou mais destes grupos em sua estrutura molecular será mais fortemente adsorvida no semicondutor.

Os corantes normalmente usados nas CSSCs são baseados em compostos de rutênio (II) com ligantes polipiridínicos carboxilados porque essas espécies apresentam um estado excitado que é energeticamente favorável a injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 ¹¹. Porém, outros tipos de corantes podem ser usados e uma alternativa interessante é a aplicação de corantes naturais, os quais são facilmente extraídos de plantas, frutas e vegetais. Alguns dos principais compostos responsáveis pelos processos de geração e transferência de carga são as antocianinas, betalaínas e carotenóides¹³.

2.5.1 Corante natural extraído de sementes de urucum

O urucum é o fruto do urucueiro (*Bixaorellana L.*), uma planta nativa da América Tropical¹⁸, e tem sido usado há muitos anos como um pigmento natural em produtos de maquiagem, tintura de tecidos e corantes alimentícios.

Quanto às propriedades químicas, as sementes de urucum são constituídas de uma mistura de compostos da classe dos carotenóides, com coloração amarelo-alaranjado. Possuem como pigmento principal o composto bixina (Figura 3), uma resina vermelha que cobre suas sementes, tal substância corresponde a aproximadamente 80% dos carotenóides encontrados nestas sementes. Os outros 20% são referentes ao composto norbixina (Figura 4).

Figura 3 - Estrutura química da bixina.

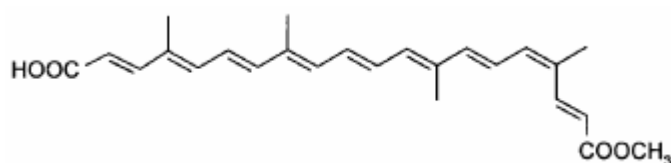
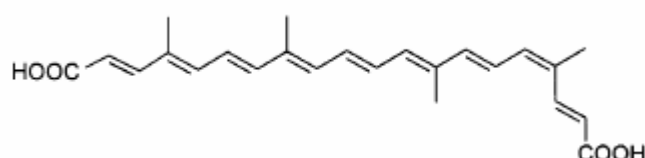
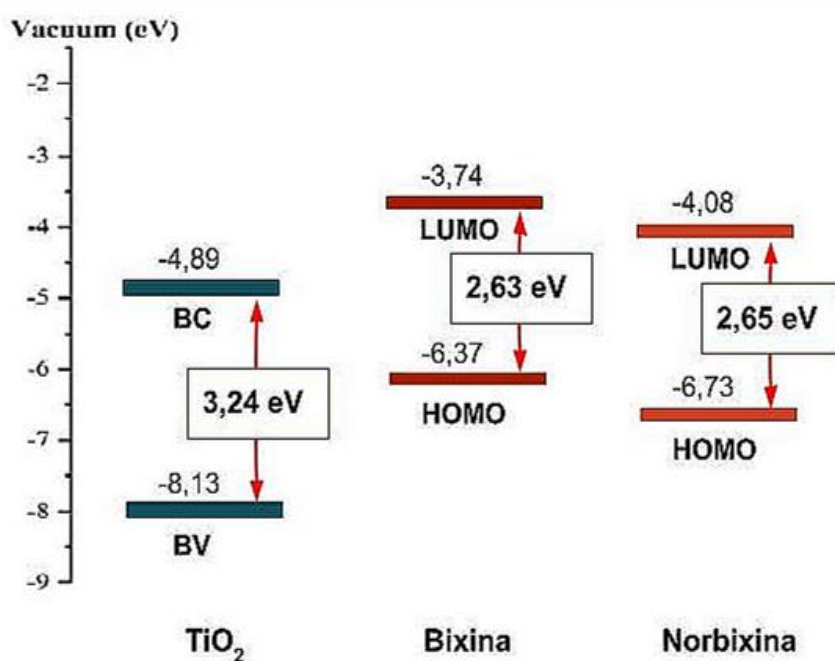


Figura 4 - Estrutura química da norbixina.



A Figura 5 mostra os valores de *band gap* dos principais pigmentos presentes no urucum, bixina e norbixina e também para o semicondutor TiO₂:

Figura 5 - Valores de *band gap* para o dióxido de titânio, bixina e norbixina.



Fonte: Adaptada de CARVALHO e colaboradores¹⁹

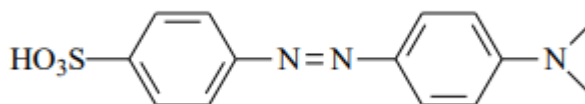
O *band gap* observado para os pigmentos do urucum é de aproximadamente 2,6 eV e isso indica que estes compostos já absorvem radiação em regiões de comprimento de ondas maiores que o semicondutor, ou seja, na região do visível. Além disso, uma característica bastante importante é que o elétron excitado, localizado no orbital LUMO dos compostos do urucum apresentam energia mais alta do que a banda de condução do semicondutor. Dessa forma, no instante em que

ocorrer a excitação eletrônica tanto da bixina quanto da norbixina, este elétron passará imediatamente para a banda de condução do semicondutor.

2.5.2 Corante Alaranjado de Metila

O corante alaranjado de metila (AM) utilizado neste trabalho é um corante pertencente à classe dos azo compostos, porque possui ligações do tipo azo (-N=N-) junto à estrutura aromática (Figura 6). É um corante sintético de natureza aniônica que de maneira geral apresenta alta estabilidade a processos fotoquímicos e degradação por fatores naturais, com absorção máxima em 464 nm (pH 7)²⁰. O AM é muito utilizado em titulações devido a sua transição de cores bastante nítida, apresentando cor vermelha em pH abaixo de 3,1 e coloração amarela quando o pH está acima de 4,4.

Figura 6 - Estrutura química do alaranjado de metila.



Os efeitos nocivos do AM sobre os seres humanos são inúmeros. Pode causar irritação em contato com a pele e os olhos e por inalação pode causar problemas gastrointestinais como diarreia, náuseas e vômitos, além disso, também é considerado cancerígeno, podendo resultar em câncer intestinal²¹.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corantes, natural e sintético, buscando avaliar a eficiência de cada dispositivo em estudo através de medidas de tensão elétrica.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar o efeito da adição de um surfactante nas dispersões de TiO_2 ;
- Avaliar diferentes quantidades das dispersões de TiO_2 adicionadas sobre os substratos;
- Testar o tempo de imersão dos substratos contendo o filme TiO_2 nas soluções dos corantes comparando a eficiência de adsorção dos mesmos com a superfície do semicondutor;
- Medir e comparar a tensão elétrica dos diferentes corantes, natural e sintético, quando aplicados como ânodos de células solares.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram utilizados assim como adquiridos. Os reagentes utilizados para a preparação da suspensão de TiO₂ foram TiO₂ comercial P25 da marca Evonik, Mono etilenoglicol P.A. da marca Vetec e o surfactante Triton X-100 da marca Fluka. Para a preparação da suspensão do carvão ativado, foram usados: Carvão ativado, Álcool etílico P.A. da marca LAFAN, Polietilenoglicol 8000 da marca Fluka e o surfactante Triton X-100. Para a preparação dos corantes, foram usados o Alaranjado de Metila da marca Neon Comercial Ltda e sementes de urucum obtidas comercialmente. Para a solução de eletrólito, foi usado Iodeto de potássio P.A. da marca Synth, Iodo da marca Sigma Aldrich, Acetonitrila da marca Dinâmica e Polietilenoglicol 8000 da marca Fluka.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparação das soluções dos corantes

4.2.1.1 *Extração do corante natural de sementes de urucum*

Para extração dos pigmentos do urucum foram pesados em um béquer de 100 mL aproximadamente 20 g das sementes de urucum, obtidas comercialmente, e adicionados 50 mL de água destilada. A mistura permaneceu em repouso por cerca de 10 min, sem aquecimento, realizando ciclos de agitação manual para melhorar a extração. A solução foi filtrada em papel filtro, transferida para um frasco de vidro e armazenada em geladeira. Nesta etapa, a mudança do solvente para extrair os pigmentos presentes no urucum seria interessante e poderiam ser usados, por exemplo, o etanol, hexano (se feito em laboratório) ou misturas desses, obtendo-se uma extração mais eficiente.

4.2.1.2 *Preparação da solução de alaranjado de metila*

Foi pesado aproximadamente 0,05 g do corante alaranjado de metila e adicionados 50 mL de água destilada. Posteriormente, a solução ($3,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foi transferida para um frasco de vidro e armazenada em geladeira.

4.2.2 Preparação dos eletrodos

Placas de vidro cobertas com ITO (substratos) foram utilizadas para montagem dos eletrodos (negativo e positivo) das CSSC. As placas foram cortadas, no tamanho aproximado de 1,8 x 0,6 cm utilizando um cortador de vidro e foram lavadas com detergente. Posteriormente foram lavadas com água destilada e isopropanol, e secas a temperatura ambiente. O lado condutor do substrato foi determinado usando o multímetro na escala de continuidade. Esta escala serve para saber se o material é condutor, emitindo um sinal sonoro positivo, indicando que o circuito está fechado, ou seja, a tensão pode fluir através dele. Portanto, a face do substrato de vidro que contém a camada de ITO emite um sinal sonoro com um valor de tensão no multímetro, o que importa aqui não é qual valor deve aparecer, mas que apareça qualquer número diferente de 1 com sinal sonoro, indicando que o substrato está conduzindo corrente. Este número pode variar dependendo do tipo de multímetro, no presente trabalho foi utilizado um multímetro da marca Mister.

4.2.2.1 Preparação do eletrodo negativo com uma suspensão de TiO_2

Foram preparadas duas diferentes soluções de TiO_2 : uma delas será chamada de TiO_2 – Puro e outra de TiO_2 -TX. Para a preparação do TiO_2 – Puro, foi pesado 1,5 g de TiO_2 comercial (P25 – Evonik) e adicionados 8,5 mL de etilenoglicol. A mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético durante uma hora e, para se obter uma melhor dispersão das partículas, posteriormente foi mantida em banho de ultrassom, durante uma hora. Para o TiO_2 -TX, foi seguida a mesma metodologia descrita, com o único diferencial que foi adicionado 0,15 mL do surfactante Triton X-100 à dispersão. Ambas as dispersões foram guardadas e antes de cada utilização, eram novamente agitadas durante 15 minutos.

As suspensões de TiO_2 foram depositadas sobre o lado condutor do substrato utilizando uma pipeta Pasteur. Nessa etapa foram testadas diferentes quantidades (1, 2, 3 e 4 gotas) da suspensão de TiO_2 , visando formar um filme fino e homogêneo. Os eletrodos foram secos, lentamente, sobre uma chapa de aquecimento, a 50 °C, levando de 8 a 12 horas para completa secagem. Esse procedimento foi realizado tanto para as dispersões de TiO_2 – Puro e TiO_2 –TX e o filme foi novamente aquecido, a 250 °C, utilizando forno de cozinha por 30 minutos.

4.2.2.2 Preparação do eletrodo positivo com uma suspensão de carvão ativado

Foi pesado 1 g de carvão ativado e acrescentado 7,5 mL de etanol, 0,3 g de polietilenoglicol (PEG) e 0,15 mL do surfactante Triton X-100. Em seguida, a mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético por 40 minutos e em seguida mantida em banho ultrassônico durante 1 hora, sendo este processo repetido 2 vezes.

A deposição da suspensão contendo o carvão ativo sobre a superfície condutora do substrato de ITO foi realizada utilizando uma pipeta Pasteur, sendo 4 gotas depositadas. Após, foi feita uma deposição térmica, onde o filme foi aquecido no forno de cozinha, a 250 °C, por 30 minutos.

4.2.3 Preparação do eletrólito

O eletrólito foi preparado para ser injetado entre os dois eletrodos das células. A solução do eletrólito constitui-se na mistura dos seguintes componentes: 0,2 de polietilenoglicol, 0,2 g de iodo, 5 mL de acetonitrila e 2,1 g de iodeto de potássio.

4.2.4 Adsorção do corante sobre o filme de TiO₂

As soluções dos corantes foram transferidas (aproximadamente 25 mL) para placas de Petri onde foram adicionados os substratos contendo o semicondutor TiO₂. Os eletrodos negativos ficaram imersos por 1 hora nessas soluções. Após decorrido o tempo, os eletrodos foram retirados da solução com o auxílio de uma pinça e deixado secar sobre uma chapa de aquecimento, por 10 minutos, a 40 °C. Além disso, foi testado diferentes tempos de imersão das células a fim de verificar se este seria um fator crítico para melhorar a adsorção do corante sobre o semicondutor e assim, melhorar a geração de tensão elétrica. Para isso, foram testados três diferentes tempos de imersão: 3, 10 e 20 horas.

4.2.5 Montagem da célula solar sensibilizada por corante

A CSSC foi montada num arranjo tipo sanduíche. Os eletrodos negativos e positivos foram unidos utilizando um grampo metálico. No espaço entre os eletrodos negativo e positivo foram acrescentadas de 3 a 4 gotas da solução do eletrólito, fonte de íon iodeto.

4.2.6 Teste de funcionamento da célula solar sensibilizada por corante

Para testar o funcionamento da célula solar, a tensão elétrica foi medida com um multímetro. Foi usada tensão de corrente contínua, na faixa de 2000 mV. Antes de realizar qualquer medição é necessário fazer a escolha correta da escala a ser utilizada, ou seja, deve-se verificar se a escala está de acordo com a medição a ser realizada. Para ter uma precisão melhor na medição, alguns modelos de multímetro tem uma vasta escala de seleção, como por exemplo 200 mV, 2000 mV, 20 V, 200 V. Além disso, na montagem do multímetro, o conector preto deve estar conectado onde diz "COM" de comum e o conector vermelho onde mostra "VΩmA" indicando que será medido tensão. Para a medida da CSSC, a ponteira do conector preto é o negativo, ou seja, foi encostado em cima da camada de carvão ativado (chamada de contra eletrodo, pois ganha elétrons, logo, é o negativo) e o vermelho foi colocado em cima da camada do SC contendo o corante (no fotoanodo, que perde elétrons, logo, é o positivo). Durante as medidas os dispositivos foram iluminados com luz branca proveniente de uma lâmpada LED. Para se obter um resultado mais preciso foram feitas, aproximadamente, 10 medidas em cada célula, procurando-se sempre o maior valor registrado pelo multímetro. Todos os valores apresentados de tensão elétrica das CSSC foram os maiores valores obtidos.

4.2.7 Segurança no Laboratório e Tratamento de Resíduos

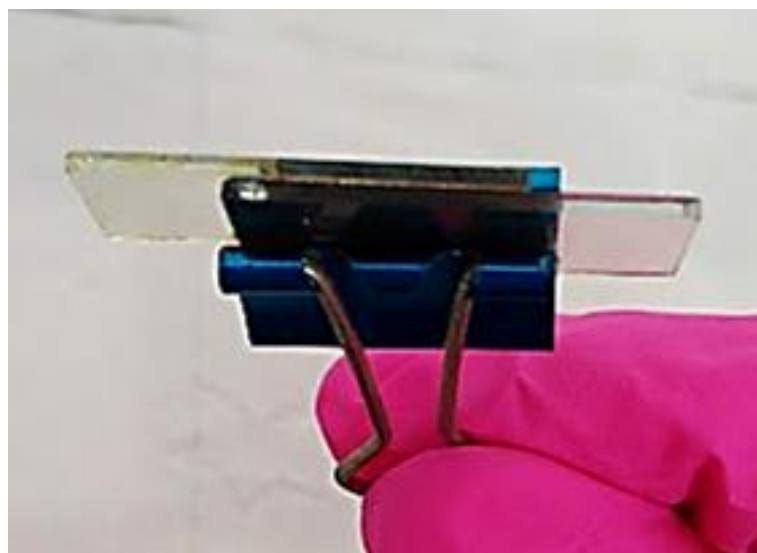
A execução do TCC II foi realizada em casa e foram utilizados todos os equipamentos de proteção necessários, como luvas, jaleco e óculos de proteção. A execução do projeto não gerou nenhum componente tóxico, exceto a solução de alaranjado de metila que foi armazenada para ser levada ao laboratório e descartada conforme normas de descarte da gestão de resíduos da UFSC. Além disso, a dispersão das nanopartículas de TiO_2 , de carvão ativado e a solução de iodo que não foram totalmente utilizadas também foram armazenadas para posterior descarte no laboratório 308 do departamento de química da UFSC. A solução do corante urucum, por ser um corante natural, foi descartada na pia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MEDIDAS DE TENSÃO DAS CÉLULAS SOLARES

Como um teste inicial, foram preparadas oito células solares: quatro células sensibilizadas com o corante natural urucum e quatro células sensibilizadas com o corante sintético alaranjado de metila. Em ambos os casos as duas células foram construídas utilizando a suspensão de TiO_2 puro e outras duas com a suspensão de TiO_2 -TX. Todas essas células foram preparadas com 4 gotas da suspensão de TiO_2 sobre o substrato de ITO, no eletrodo negativo e 4 gotas da suspensão de carvão ativado sobre o substrato de ITO, no eletrodo positivo. O tempo de permanência dos eletrodos negativos em contato com as soluções dos corantes foi de 1 hora. Na Tabela 1, estão os resultados obtidos das medidas de tensão elétrica das oito células preparadas e na Figura 7 é mostrada uma fotografia da CSSC pronta, antes da adição do eletrólito e das medidas de tensão.

Figura 7 – Imagem fotográfica da montagem da célula solar sensibilizada por corante em um arranjo tipo sanduíche.



A partir dos valores obtidos, foi possível observar que as células com o corante sintético alaranjado de metila geraram maior valor de tensão elétrica do que as células com o corante natural de urucum.

Tabela 1: Valores dos testes iniciais de tensão elétrica obtidos para oito células sensibilizadas: quatro com o corante natural urucum e quatro com corante sintético alaranjado de metila.

Corante	Tensão elétrica / mV	
	Semicondutor: TiO₂ - Puro	Semicondutor: TiO₂ -TX
Urucum		
Célula 1	180	--
Célula 2	188	--
Célula 3	--	380
Célula 4	--	260
Alaranjado de metila	TiO₂ - Puro	TiO₂ -TX
Célula 5	471	--
Célula 6	430	--
Célula 7	--	483
Célula 8	--	452

Além disso, essas foram as primeiras células construídas, portanto, pode ter havido um erro na medição da tensão elétrica das células, visto a complexidade de conseguir medir as placas com o multímetro, pois, qualquer variação na posição do ponteiro implica em um valor muito diferente. Adicionalmente, é necessário manter o ponteiro do multímetro por um certo tempo em contato com as células enquanto elas são irradiadas pela luz e sua medida de tensão elétrica vai aumentando gradativamente. Isso pode ocasionar alguns erros nas medidas, pois é muito difícil manter os dois ponteiros exatamente na mesma posição, por muito tempo, e também, qualquer movimento do ponteiro na célula acaba retirando parte da camada do SC e do carvão ativado, gerando buracos, o que pode diminuir consideravelmente sua tensão elétrica.

Com o intuito de aprimorar a forma da medida da tensão elétrica com o multímetro, foram construídas e testadas mais quatro células e as medidas de tensão elétrica foram realizadas colocando o ponteiro diretamente sobre o substrato e sobre as camadas aplicadas do semicondutor e do carvão ativado. Para isso, foram preparadas duas novas células para o alaranjado de metila e duas para o urucum e os resultados de tensão elétrica obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de tensão elétrica obtidos para células sensibilizadas com o corante natural urucum e o corante sintético alaranjado de metila.

Corante	Tensão elétrica /mV	
	Semicondutor: TiO₂ - Puro	Semicondutor: TiO₂ -TX
Urucum		
Célula 9	467	--
Célula 10	--	461
Alaranjado de metila	TiO₂ - Puro	TiO₂ -TX
Célula 11	502	--
Célula 12	--	517

Conforme foram colocados os ponteiros do multímetro em diferentes pontos da célula, foram medidos diferentes valores de tensão elétrica, inclusive valores maiores do que os obtidos nas primeiras medidas. Com essas observações, foi possível verificar que na primeira construção, provavelmente, os valores de tensão elétrica foram medidos com um erro associado na medição, pois os valores ficaram bem mais abaixo do que se obteve nesta segunda construção. Isso fica bem claro quando comparamos os menores valores da primeira construção com o da segunda construção: na primeira, o valor mínimo foi de 180 mV, já na segunda construção, esse valor ficou em 461 mV, ambos na célula solar sensibilizada com o corante urucum.

5.2 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE SURFACTANTE NA DISPERSÃO DE TiO₂

Foi realizado um estudo para avaliar qual a melhor forma de preparação da suspensão do TiO₂: uma síntese foi feita com Triton X-100 e outra sem este composto. Na literatura encontram-se vários estudos que utilizam o surfactante Triton X-100 para que o filme formado sobre o substrato tenha uma melhor adesão a superfície do vidro e dessa forma sejam minimizadas as rachaduras do recobrimento.

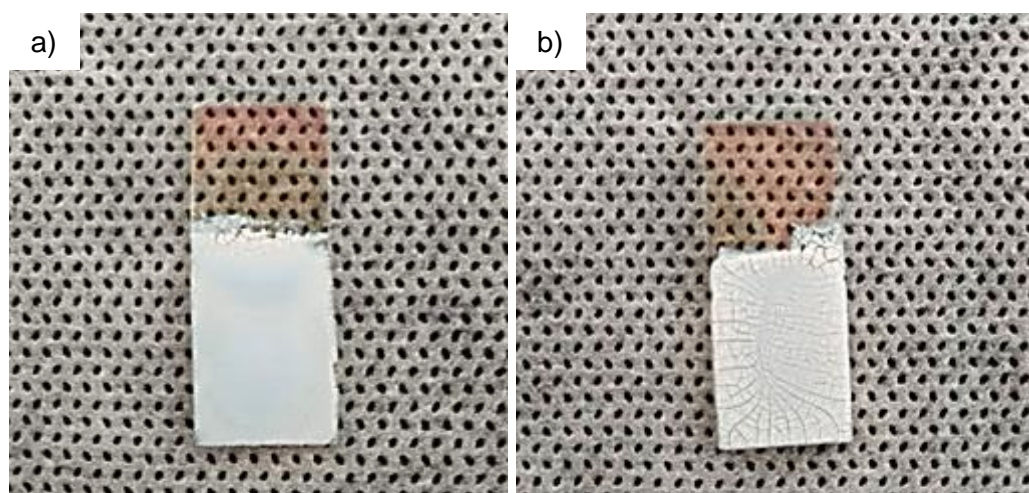
O teste foi realizado depositando 4 gotas da suspensão de TiO₂ - Puro e TiO₂ -TX. Foram realizadas 4 placas para cada tipo de suspensão e elas foram secas sobre chapa de aquecimento. A secagem foi realizada de forma branda e as placas que continham a suspensão de TiO₂ -TX levaram em torno de 8 horas para completa secagem, enquanto as placas que continham a suspensão de TiO₂ - Puro precisaram 4 horas adicionais. Após todas as placas estarem secas, foram avaliados dois

parâmetros: adesão do semicondutor ao vidro e aparência do filme formado verificando o nível de craquelamento do material no vidro.

Pode ser observado nitidamente que nas placas preparadas com a suspensão TiO_2 -TX, o semicondutor apresentou uma maior aderência ao vidro do que nas placas que continham o material contendo TiO_2 -Puro. As placas que continham o TiO_2 -Puro não aderiram de forma eficiente no vidro, mostrando-se muito sensível mecanicamente, inclusive em algumas placas foi possível verificar um espaço contendo ar entre o filme de TiO_2 -Puro e o vidro, indicando uma aderência ineficiente.

Em relação ao craquelamento do filme formado sobre o substrato, ambas apresentaram rachaduras, porém, as placas com o TiO_2 -TX apresentaram rachaduras menos aparente. A Figura 8, mostra uma fotografia dos dois substratos recobertos com a suspensão de TiO_2 -TX e com a suspensão de TiO_2 -Puro.

Figura 8 - Imagem fotográfica dos filmes formados sobre os substratos de vidro recoberto com ITO (a) da suspensão de TiO_2 contendo o surfactante Triton X-100 e (b) da suspensão de TiO_2 puro.



O Triton X-100 é um tensoativo não iônico do tipo polietóxi e ótimo emulsificante. Esses tensoativos do tipo não iônico são constituídos por uma cadeia de polioxietileno e uma porção hidrofílica. É um composto anfifílico, ou seja, possui em sua estrutura uma parte polar e hidrofílica e outra parte apolar e hidrofóbica. Devido a essas características, são adicionados surfactantes para alterar a porosidade do filme, já que o surfactante diminui a tensão superficial e permite a formação de uma mistura homogênea. Assim, as moléculas de surfactante passam a formar nanoagregados que são chamados de micelas, dando origem a uma emulsão. As micelas têm simetria esférica, formando-se poros com dimensões desejadas que

podem ser controlados. Com isso, muito provavelmente a adição do surfactante Triton-X diminuiu a tensão superficial da suspensão de TiO_2 , formando uma mistura mais homogênea, promovendo menos fissuras e se aderindo melhor ao substrato de vidro.

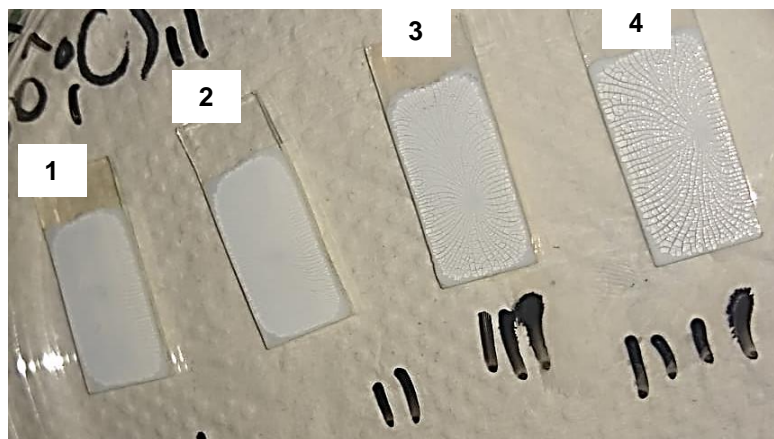
5.3 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DA DISPERSÃO DE TiO_2

Uma vez definida a utilização do surfactante na suspensão do semicondutor, resolveu-se fazer uma avaliação para identificar qual a quantidade ideal deveria ser aplicada do TiO_2 -TX sobre o substrato. Isto foi feito aumentando gradativamente a quantidade de gotas do semicondutor sobre os substratos e avaliando qual quantidade resultaria em menores fissuras do filme contendo o TiO_2 . O teste foi realizado adicionando uma, duas, três ou quatro gotas da suspensão contendo o TiO_2 -TX e o espalhamento das gotas foi feito com a própria pipeta de Pasteur, a fim de que a solução ficasse o mais homogênea possível.

Após a adição da suspensão todos os substratos foram colocados dentro de uma placa de Petri e deixados secar sobre uma chapa de aquecimento, à temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$, colocando-se um papel entre a chapa de aquecimento e a placa de Petri, para que o aquecimento fosse o mais brando possível. Após 8 horas, as placas estavam secas e foram retiradas da chapa de aquecimento.

Foi possível observar que as placas 3 e 4 mostraram níveis de craquelamento maior (Figura 9) indicando que a melhor forma de deposição da suspensão contendo o semicondutor sobre o substrato seria aplicando no máximo duas gotas. Isso indica que existe uma espessura crítica acima da qual os filmes apresentam rachaduras cada vez maiores. Portanto, conforme se aumenta a espessura do filme, aumentam-se as trincas. Dentre os possíveis fatores, o relaxamento viscoelástico do filme é a provável origem de tensões que causam a formação de fissuras. Essas tensões são desenvolvidas durante o aquecimento à $250\text{ }^\circ\text{C}$ do filme²².

Figura 9 – Imagem fotográfica dos filmes secos obtidos através da variação da quantidade de deposição da solução TiO_2 - TX sobre os substratos de vidros.

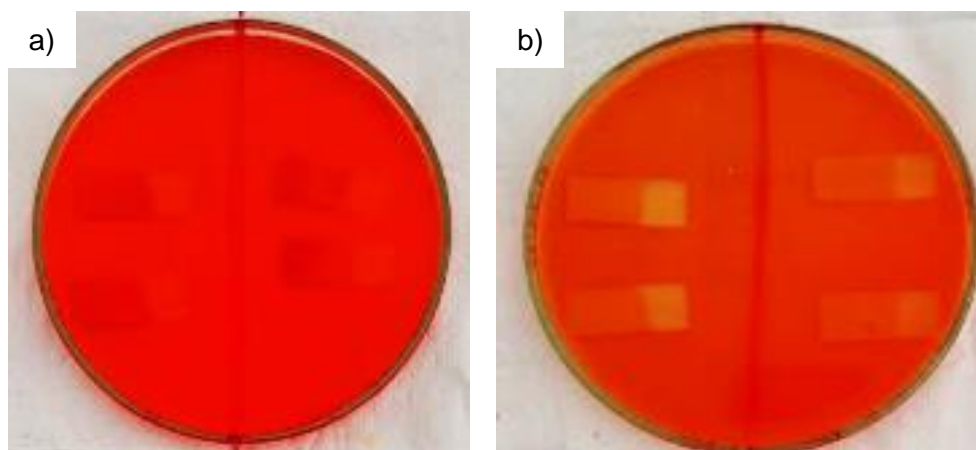


5.4 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO DO SUBSTRATO NO CORANTE

Este estudo teve como objetivo identificar se o tempo de imersão na solução contendo o corante implicaria em uma maior ou menor eficiência da adsorção do mesmo na superfície do semicondutor. Esse resultado foi avaliado a partir da diferença de potencial elétrico gerado na célula. O teste foi realizado deixando as placas contendo o filme de TiO_2 (eletrodo negativo) submersas pelo período de 3 horas (placa 1), 10 horas (placa 2) e 20 horas (placa 3). Em todas as placas foram utilizadas apenas a suspensão de TiO_2 -TX, visto que os testes anteriores indicaram que esta preparação do semicondutor obteve melhores resultados.

A figura 10 mostra uma fotografia das placas de Petri contendo os substratos mergulhados nas soluções de corante. Pela imagem pode-se perceber que a solução do corante alaranjado de metila aparenta ser mais concentrada do que a solução do corante urucum pois não é possível verificar a presença dos substratos imersos na solução. Porém, deve-se enfatizar que essa é uma observação visual pois como o corante natural foi extraído das sementes de urucum e não foi realizada nenhuma caracterização para determinar a real concentração dos corantes, não podemos comparar as duas soluções.

Figura 10 - Imagem fotográfica do eletrodo negativo submerso nas soluções dos corantes: (a) alaranjado de metila e (b) urucum.



Através dos resultados obtidos, pôde-se observar que para o corante sintético AM as medidas de tensão entre as placas não apresentaram variação, sugerindo que a concentração da solução do corante já é suficiente para nas três primeiras horas ter o máximo de alaranjado de metila adsorvido no filme de TiO_2 .

Tabela 3: Valores de tensão elétrica obtidos para células sensibilizadas com o corante natural urucum e o corante sintético alaranjado de metila em diferentes tempos de imersão.

URUCUM	Tensão elétrica / mV
Placa 1 submersa durante 3 h na solução do corante	470
Placa 2 submersa durante 10 h na solução do corante	492
Placa 3 submersa durante 20 h na solução do corante	510
ALARANJADO DE METILA	Tensão elétrica / mV
Placa 1 submersa durante 3 h na solução do corante	500
Placa 2 submersa durante 10 h na solução do corante	502
Placa 3 submersa durante 20 h na solução do corante	500

No corante natural extraído das sementes de urucum, foi observada uma diferença entre as tensões de até 40 mV, apesar disso poder indicar que o tempo está influenciando no aumento da tensão elétrica gerada, seriam necessários outros

parâmetros como o cálculo da eficiência da CSSC para que fosse possível chegar a essa conclusão, uma vez que a variação de tensão elétrica das CSSC medida apenas com um multímetro é muito variável e esse valor de 40 mV pode estar relacionado a outros fatores, como erros de medida ou construção do dispositivo como um todo.

De uma forma geral, o fator tempo não teve grande influência na adsorção dos corantes e as CSSC podem ser construídas ficando submersas apenas por 1 hora nestas soluções. Para a solução de urucum, o tempo pode ser um fator relevante e a concentração da solução pode não ter sido a máxima possível para atingir uma adsorção máxima do corante ou a cinética de adsorção do corante natural pode ser menor que a do sintético. Medidas adicionais como o cálculo de eficiência da célula solar, utilizando um simulador solar, que leva em conta a luz incidida sobre a célula e a corrente elétrica gerada, além da absorbância em função do tempo para ambos os corantes seriam interessantes para ajudar a compreender melhor os resultados obtidos.

6. CONCLUSÃO

Foi possível construir, de forma satisfatória, Células Solares Sensibilizadas por Corantes em casa, utilizando o corante natural extraído das sementes do urucum, e o corante sintético alaranjado de metila. Levando-se em conta que o corante alaranjado de metila possui caráter tóxico e nocivo ao meio ambiente, e considerando que os valores de tensões geradas foram muito semelhantes, pode-se dizer que o corante natural, extraído das sementes de urucum, é uma boa alternativa para ser utilizado nas CSSC. Isso porque o intuito deste trabalho é o cuidado com o meio ambiente através da geração de energia sustentável onde seja minimizada a quantidade de resíduos tóxicos que agredem a natureza.

A síntese da solução utilizando carvão ativado como cátodo da célula solar e a preparação da suspensão do semicondutor utilizando o TiO_2 comercial P25 se mostraram eficientes, gerando valores de tensão elétricas maiores de 500 mV. A adição do surfactante Triton X-100 na solução do semicondutor levou a formação de filmes com maior aderência ao substrato e menor nível de craquelamento do filme. Além disso, a presença do surfactante não causou nenhuma modificação significativa nas medidas de tensão elétrica das células, mostrando-se não ser um interferente na geração de corrente elétrica. A quantidade máxima ideal de deposição da suspensão de TiO_2 –TX ao substrato foi de duas gotas e o tempo de imersão da célula na solução dos corantes não aumentou a tensão elétrica gerada, sendo 1 hora considerado tempo suficiente para ocorrer a adsorção sobre a superfície do semicondutor de forma satisfatória.

Para dar continuidade ao trabalho, seria interessante realizar outras medidas como, por exemplo, utilizando um simulador solar, que proporcionaria calcular a eficiência da célula, pois as medidas de tensão elétrica utilizando o multímetro são bastante variáveis.

7. REFERÊNCIAS

¹BRITO, M. C.; SILVA, J. A. **Energia fotovoltaica: conversão de energia solar em electricidade**. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 2006. Disponível em: <<http://solar.fc.ul.pt/i1.pdf>> Acesso em: 07 de jun. de 2015.

²IEEE BRASIL. **Energia solar fotovoltaica de terceira geração**, [S.l.]. Revista espaço IEEE, o setor elétrico, [S.l.], p.138-139, 2014.

³IEA, International Energy Agency. **Balço energético mundial, 2020**, [S.l.]. Disponível em: <https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/worldenergy-balances-and-statistics>. Acesso em: 25 abr. 2021.

⁴EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2020**. Relatório Síntese / Ano Base 2019. Rio de Janeiro, RJ. Maio 2020.

⁵MARQUES, J. P. S. M. **Estudo de sistemas de microprodução de energia eléctrica híbridos que utilizam a energia solar e eólica**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Automação e Comunicações em Sistemas de Energia, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2011.

⁶**Blue Sol. Maior Usina Solar do Brasil: Detalhes e Como Funciona o Maior Projeto Solar da América Latina**. Disponível em: <<https://blog.bluesol.com.br/>> Acesso em: 28 abr. 2021

⁷OLIVATI, C. A. - **Efeito Fotovoltaico e Fotocondutividade em dispositivos poliméricos**. 2000 Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos 2000 - INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS – DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

⁸LONGO, C.; PAOLI, M. A. - **Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials** - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brazil

⁹COSTA, S. V. **Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal**. 2011. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Energia, Universidade Federal do Abc, Santo André, 2011.

¹⁰MATAVELLI, A. C. **Energia solar: geração de energia eléctrica utilizando células fotovoltaicas**. 2013. 34 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

¹¹NOGUEIRA, A. F. **Células solares de "Gretzel" com eletrólito polimérico**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

¹²LEGNANI, C. - **Propriedades de filmes finos de óxido de índio – estanho produzidos por “pulverização catódica com radiofreqüência assistida por um**

campo magnético constante". 2002 Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2002.

¹³LOURENÇO, A. - **Óxido de Índio Dopado com Estanho (ITO) – Preparação e Caracterização**. 1993 Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Campinas, 1993.

¹⁴SONAI, G. G.; JUNIOR M. A. M.; NUNES J. H. B.; JUNIOR J. D. M.; NOGUEIRA A. F. **Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação**. Química Nova, [S.l.], v. 38, n. 10, p.1357-1365, 2015.

¹⁵AGNALDO, J. S.; BASTOS J. B. V.; CRESSONI J. C.; VISWANATHAN G. M. **Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante**. Revista Brasileira de Ensino de Física, Alagoas, v. 28, n. 1, p.77-84, 2006.

¹⁶BRITO, R. C. **Estudo e caracterização de células solares sensibilizadas por corantes**. 2013. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

¹⁷OLIVEIRA, L. F. L. - **Estudo da banda de gap em componentes eletrônicos semicondutores**. RELATÓRIO FINAL – F 809.

¹⁸TOCCHINI, L.; MERCADANTE, A. Z. **Extração e determinação, por clae, de bixina e norbixina em coloríficos**. Ciência, Tecnologia e Alimentos. Campinas, p. 310-313. set. 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cta/v21n3/8548.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

¹⁹CARVALHO, I. C.; BARBOSA, M. L.; COSTA M.J.S.; LONGO E.; CAVALCANTE L.S.; VIANA V.G.F.; SANTOS R.S. -**TiO₂-based dye-sensitized solar cells prepared with bixin and norbixin natural dyes: Effect of 2,2'-bipyridine additive on the current and voltage**. Aceito em 11 de Julho de 2020; Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165236>>

²⁰KRAY, L. J. - **Estudo cinético da fotodegradação de corantes comerciais utilizando semicondutores de óxido de tântalo sintetizados a partir de líquidos iônicos**. 2016 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

²¹SOUSA, P. V. F. - **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-Fe calcinado no processo de adsorção – fotodegradação do corante alaranjado de metila**. 2015 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, Viçosa, 2015.

²²ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. - **Cracks Developed During SrTiO₃ Thin-@lm Preparation from Polymeric Precursors** - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brazil. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brazil.