UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

SAMUEL GONDIM SAMPAIO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CORANTES NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS

FORTALEZA

2014

SAMUEL GONDIM SAMPAIO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CORANTES NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, com Área de Concentração em Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis, como Requisitos para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

S186e Sampaio, Samuel Gondim .
Estudo e caracterização de novos corantes naturais para aplicação em células solares sensibilizadas / Samuel Gondim Sampaio. – 2014
96 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.
Orientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire

1. Engenharia Mecânica. 2. Fotocondutividade. 3. Células solares – Dispositivos fotoelétricos. I. Título.

CDD 620.1

SAMUEL GONDIM SAMPAIO

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS CORANTES NATURAIS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, com Área de Concentração em Processos, Equipamentos e Sistemas para energias renováveis como Requisitos para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida – UFC.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire – UFC.

Aprovado em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

_____

Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____

Profa. Dra. Otília Deusdênia Loiola Pessoa

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Para minha mãe, minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Jeová Deus pela dádiva da vida e tudo mais que me concede.

A minha orientadora Ana Fabíola Leite Almeida pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

Ao coorientador professor Francisco Nivaldo Aguiar Freire pelo apoio e incentivo.

A FUNCAP pela ajuda financeira.

Ao CNPq pela ajuda financeira através dos projetos de pesquisa.

A minha família que sempre acreditou em mim.

Aos outros professores do Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica pelas suas aulas que nos inspiraram confiança no saber científico.

A todos os colegas e amigos da UFC, Valdir, Juliana, as bolsistas do LAFFER, e os colegas Ted, Karine, Katiane e Islay pela ajuda nos experimentos e discussões realizadas neste trabalho.

Ao Herbário Prisco Bezerra, pertencente ao Departamento de Biologia e ao projeto farmácia Viva pela participação nos reconhecimentos das amostras.

A minha esposa Tatiane pelo amor e companhia dedicados todos os dias.

A minha mãe Jarina pela ajuda e incentivo durante toda a minha vida.

Aos amigos pelos bons momentos nessa caminhada entre eles.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram a semear, cultivar e colher os frutos durante o curso.

"Levantai ao alto os vossos olhos e vede. Quem criou estas coisas?...Tu mesmo preparaste o luzeiro, sim, o sol."

— Isaías 40:26; Salmo 36:9

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo e caracterização de corantes com flores de plantas coletadas na região Nordeste do Brasil, tais como: a *Sida cordifolia* (malva branca), a *Catharanthus roseus* (boa noite) e a *Torenia fournieri* (amor-perfeito-de-verão), *Allamanda catártica* (alamanda da flor grande) e *Cobaea scandens* (sino de catedral). Foi estudado e observado a influência dos flavonoides na sensibilização dos corantes naturais por meio de um protótipo de célula fotovoltaica, com vidros condutores com um filme de SnO_2:F produzidos por spray Pirólise. As plantas foram submetidas a um tratamento de lavagem. Foram maceradas e imersas em um solvente extrator. Após alguns dias, foram concentradas no rotaevaporador a uma velocidade 160 rpm em temperatura ambiente por 40 minutos. Este corante foi aplicado sobre uma camada de TiO_2 e então a célula foi testada sob a luz solar. Os valores obtidos foram: *Torenia fournieri*, corrente de curto-circuito = 0,44 mA e tensão de circuito aberto = 0,16 V; *Catharanthus roseus*, corrente de curto-circuito = 0,43 mA e tensão de circuito aberto = 0,14 V; *Sida cordifolia*, corrente de curto-circuito = 0,22 mA e tensão de circuito aberto = 0,19 V; *Allamanda catártica,* corrente de curto-circuito = 0,19 mA e tensão de circuito aberto = 0,12V; *Cobaea scandens,* corrente de curto-circuito = 0,32 mA e tensão de circuito aberto = 0,17V. Estes resultados podem fornecer mais dados para melhor entendimento e uso de novos corantes naturais em células solares.

PALAVRAS-CHAVE: Célula solar sensibilizada por corante, corante natural, células fotovoltaicas

ABSTRACT

This paper presents a study and characterization of dyes with flowers of plants collected in the Northeast of Brazil, such as *Sida cordifolia* (malva branca), the *Catharanthus roseus* (boa noite), *Torenia fournieri* (amor-perfeito-de-verão), *Alamanda cathartic* (alamanda da flor grande) and *Cobaea scandens* (sino de catedral). Was studied and observed the influence of flavonoids in the sensitization of natural dyes by means of a prototype solar cell with conductive film with a glass of SnO2: F produced by spray pyrolysis. The conductive glass was obtained precursor solution (HCl/H2O) containing of tin II chloride dihydrate (SnCl2.2H2O), ammonium fluoride (NH4F) and a slide glass heated to 600 ° C. The solution was sprayed on the heated substrate. About conductive glass was deposited a layer of titanium dioxide (TiO2). The layer was obtained by dissolving in commercial TiO2 powder acetic acid (CH3CO2H) and Triton X. The electrolyte was a solution of iodine / triiodide into the intracellular regeneration cycle, the counter electrode was a layer made of graphite. The plants were treated with a by washing with deionized water, drying with heat gun and Silica Gel to absorb moisture. Were macerated and immersed in an organic solvent. After a few days, were concentrated in a rotary evaporator at a speed 160 rpm at room temperature for 40 minutes. This dye was applied on the TiO2 layer and then the cell was tested under sunlight. The values obtained were: *Torenia fournieri*, short-circuit current = 0.44 mA and open circuit voltage V = 0.16; *Catharanthus roseus*, short-circuit current = 0.43 mA = 0 and open-circuit voltage, 14 V, *Sida cordifolia*, short-circuit current = 0.22 mA and open circuit voltage V = 0.19; *Allamanda cathartic*, short-circuit current = 0.19 mA and open circuit voltage V = 0.12; *Cobaea scandens*, short-circuit current = 0.32 mA and open *circuit voltage* = 0.17 V. These results may provide more data for better understanding and use of new natural dyes in solar cells.

KEYWORDS: Dye-sensitized solar cell, natural dye, photovoltaic cells.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Consumo mundial de energia 20

FIGURA 2: Consumo Brasileiro de Energia 22

FIGURA 3: Consumo de petróleo e o pico petrolífero 23

FIGURA 4: Geração de energia da União Europeia 2009-2050 26

FIGURA 5: Silício metalúrgico, lâmina e células solares 28

FIGURA 6: Condutividade dos materiais 34

FIGURA 7: As camadas da célula solar sensibilizada por corante 38

FIGURA 8: Célula de Silício (a) monocristalino, (b) policristalino e (c) amorfo 40

FIGURA 9: Materiais utilizados para células solares 41

FIGURA 10: Aplicação de Dióxido de Titânio para células solares 52

FIGURA 11: Funcionamento da célula solar sensibilizada por corante 55

FIGURA 12: Circuito característico da célula solar 61

FIGURA 13:Diagrama do processo de Spray Pirólise 66

FIGURA 14: Forno Mufla 1800 67

FIGURA 15: Rotaevaporador IKA RV10 Digital 72

FIGURA 16:Lâmina de vidro utilizada nos experimentos; vidro condutor produzido inicialmente: 72

FIGURA 17**:**lâmina de vidro (A) utilizada nos experimentos e (B) vidro condutor desenvolvido na pesquisa 73

FIGURA 18:Raio-X do filme de SnO_2.. 73

FIGURA 19: Corante na camada de TiO_2 ampliado 1000x. 75

FIGURA 20: Câmara ultravioleta Spectroline CM-10... 76

FIGURA 21: Cromatofolhas TLC com a pigmentação do corante da planta *Catharantus roseus*: A) logo após o primeiro teste B) primeiro teste 5 horas depois C) segunda caracterização 77

FIGURA 22:Uv-vis do corante feito com o extrato bruto não acidificado 78

FIGURA 23: Microscopia eletrônica de varredura da camada deTiO_2 com corante.....80
FIGURA 24: Camada de TiO_2 ampliado no microscópio óptico de 200x: A) luz natural, B)luz inversa.....81
FIGURA 25:MEV do TiO_2 sobre vidro condutor de SnO_2.....82
FIGURA 26:a) Curva I – V da célula utilizando corante da planta Corbea scandea. b)gráfico da potência máxima da célula em função da tensão.....84
FIGURA 27:a) Curva I-V da planta Allamanda cartatica b) Curva da potência máxima em função da tensão.....85
FIGURA 28:a) Curva I-V da planta Tourenia fournieri b) Curva da potência máxima em função datensão.....85
FIGURA 29:a) Curva I-V da planta Cataranthus roseus b) Curva I – V aproximada na região positiva c) Curva da potência máxima em função da tensão.....86
FIGURA 30:a) Curva I-V da planta Sida cordifolia b) Curva da potência máxima em função da tensão.....87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Faixa do espectro solar.....30
TABELA 2: Variação de energia de acordo com a repartição do espectro solar.....30
TABELA 3: Percentual da energia solar correspondente às faixas de comprimento de onda...31
TABELA 4: Resumo dos materiais utilizados para as células solares e suas eficiências.....42
TABELA 5: Cores indicativas dos constituintes em diferentes meios.....58
TABELA 6: As condições, as características e a modelagem matemática para a célula solar..61
TABELA 7: Informações gerais sobre as plantas utilizadas para produzir corantes para as células.....63
TABELA 8: Primeiras aplicações do processo de Spray pirolise.,.....68
TABELA 9: Segunda forma de aplicações do processo de Spray pirolise.....68
TABELA 10: Forma aprimorada de aplicações do processo de Spray pirolise.....69
TABELA 11: Testes da caracterização elétrica das células solares.....83

LISTA DE ABREVIATURAS

Band Gap	Banda de energia proibida
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CSSC ou DSSC em inglês	Célula solar sensibilizada por corante
eV	Elétron-Volt
OCDE	Organização e cooperação para o desenvolvimento econômico
EPE	Equipe de pesquisa energética
AIE	Agência internacional de energia
DF ou PV em inglês	Dispositivos fotovoltaicos
CVD	Deposição química de vapor
GaAs	Arseneto de gálio
CdTe	Telureto de cádmio
CdS	Sulfureto de cádmio
CIS	Cobre, índio e selênio
CIGS	Cobre, índio e selênio com acréscimo de gálio
CSNS	Células solares nanocristalinas sensibilizadas por corante
SnO_2	Óxido de estanho
TiO_2	Dióxido de Titânio
OCT	Óxidos condutores transparentes
ALD	Deposição de camadas atômicas
CBE	Deposição de feixe químico
BEM	Epitaxia por Feixe Molecular
DQ	Pontos quânticos
CE	Contra eletrodo
FTO	Flúor dopado com óxido de Estanho
EP	Eletrodeposição pulsante
CP	Cromatografia em papel
CCD	Cromatografia em camada delgada
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
TLC	Cromatografia de camada delgada

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....16

1.1 Objetivos..... 18

1.1.1 ***Objetivo Geral*** 18

1.1.2 ***Objetivos Específicos*** 18

2 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 19

2.1 A Necessidade energética mundial 19

2.2 Desenvolvimento energético brasileiro 20

2.3 As energias alternativas 23

2.4 A energia solar..... 27

2.4.1 A radiação solar 29

2.4.2 O efeito fotovoltaico..... 32

2.5 **As células solares** 35

2.5.1 Tipos de células solares 38

2.5.2 As células de Grätzel 43

2.5.3 Separação de cargas 45

2.5.4 Recombinação de cargas 46

2.6 Os componentes da célula solar 48

2.6.1 O vidro condutor..... 48

2.6.1.1 Técnicas empregadas no vidro condutor.....49

2.6.1.2 Aplicações do vidro condutor de SnO_2..... 50

2.6.2 Camada de dióxido de titânio (TiO_2)..... 51

2.6.3 Eletrólito..... *53*

2.6.4 Contra eletrodo..... *54*

2.6.5 Os corantes sensibilizadores *55*

2.6.5.1 As antocianinas *57*

2.7 Caracterização elétrica da célula solar......59

2.7.1 Eficiência da Célula Solar.....62
3 METODOLOGIA 63
3.1 Considerações gerais 63
3.2 Montagem do Dispositivo..... 65
3.2.1 Montagem do Vidro condutor: *65*
3.2.2 Montagem da camada de TiO_2..... 69
3.2.3 Montagem do Eletrólito..... 69
3.2.4 Montagem do contra eletrodo..... 70
3.2.5 Montagem dos corantes..... 70
3.3 Montagem da célula 71
4 RESULTADOS E DISCURSÕES 72
4.1 Caracterização do vidro de SnO_2 72
4.2 Difratometria de raio-X 73
4.3 Caracterização do corante sensibilizador......74
4.4 **Análise cromatográfica do corante**.....*75*
4.4.1 ***Cromatografia de camada delgada do corante***.....76
4.5 **Uv-vis do corante**.....*77*
4.6 **Microscopia eletrônica de varredura do corante**.....*78*
4.7 Caracterização dos filmes de TiO_2 80
4.7.1 ***Microscopia eletrônica de varredura do TiO_2***.....81
4.8 Medidas elétricas da célula solar......82
5 **CONCLUSÕES**..... 87
REFERÊNCIAS..... 88

1.INTRODUÇÃO

A energia solar é uma opção na busca por alternativas menos agressivas ao meio ambiente, pois consiste numa fonte energética renovável, limpa e que contribui para a sustentabilidade. Tem por finalidade suprir as necessidades da geração presente sem afetar a disponibilidade das gerações futuras.

O sol pode ser considerado como um reator a fusão nuclear com um fluxo de energia radiante que incide sobre a terra, proporcionando uma quantidade de energia capaz de suprir a demanda mundial anual em ~12 minutos[1].

A geração de energia elétrica fotovoltaica e o aquecimento de água por radiação solar estão entre os processos de aproveitamento de energia solares mais usados atualmente. No Brasil, o segundo é mais encontrado nas regiões Sul e Sudeste, devido às características climáticas, e o primeiro, nas regiões Norte e Nordeste, em comunidades isoladas da rede de energia elétrica. Assim também, o nível de insolação no Brasil é tal que, mesmo a sua região com menor intensidade – na região sul – ainda é 30% mais ensolarado que a região mais intensa na Alemanha, país referência em capacidade instalada de energia solar fotovoltaica[1].

A forma direta de obtenção de energia solar se dá através de células fotovoltaicas, geralmente feitas de silício. A luz solar, ao atingir as células, é diretamente convertido em eletricidade. O efeito fotovoltaico ocorre quando fótons, provenientes da luz incidem sobre os átomos, proporcionando a emissão de elétrons, que gera corrente fotoelétrica[1].

Muito destaque tem sido dado para as células solares nos últimos anos. A possibilidade de captar essa forma de energia, antes empregada apenas em satélites artificiais, é crescente e tem como empecilho principal o custo relativamente alto, quando se compara com outras formas de geração de energia. Essa energia surge da conversão de luz solar em eletricidade, quando uma superfície semicondutora é iluminada e produz pares de elétrons-buracos. Este processo pode ser desequilibrado com uma recombinação desses elétrons e por causa disso o material semicondutor deve ter um alto grau de pureza, em uma célula convencional de silício, o que na verdade, encarece e dificulta a sua produção em escala industrial.

Uma alternativa aceitável e de baixo custo a essas células solares de silício, são as células solares sensibilizadas por corante, as *Dye-Cells* ou DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*), que possuem um material semicondutor com um alto *gap* de energia, ou energia de transição, sendo esta uma faixa quase contínua de valores discretos de energia eletrônica. Geralmente, usa-se o TiO_2 como o material semicondutor da célula solar por causa do seu gap de ~3,0 eV, por causa

do seu baixo custo e fácil manipulação. Além disso, a arquitetura dessa célula é composta de um contra eletrodo de material catalítico (platina ou carvão ativado), um eletrólito com um par oxi-redutor (em geral iodo/triiodeto) e um corante que pode ser natural ou artificial[2].

Quando a luz solar excita os elétrons que estão na Banda de Valência (BV) do corante, e visto que possuem a mesma energia de Fermi do TiO_2, são transportados para a Banda de condução (BC) do semicondutor poroso. Quando isso acontece, os espaços vazios nas moléculas do corante são preenchidas em 10^{-15}s pelos íons de iodo pertencentes ao eletrólito, os quais, são convertidos em triiodeto. De forma similar, no eletrodo oposto a esse acontece o processo inverso que regenera a célula solar, sendo este o mecanismo que gera a produção de eletricidade[3].

Diferentemente das convencionais células de silício, as *Dye-Cells* dividem o processo de captação e transporte de energia. Enquanto que os corantes sensibilizadores captam e fornecem os elétrons, o semicondutor atua no transporte dessas cargas. Assim, percebe-se a singular importância dos corantes nas suas características ópticas específicas e na sua ligação com o semicondutor, podendo determinar a eficiência da célula.

Os corantes sintéticos, tais como os complexos de rutênio e ósmio, apresentam problemas quanto a sua utilização nos processos relativos à sua síntese, purificação e alto custo. Assim, muitos estudos têm se focado na utilização de corantes orgânicos que podem ser extraídos de plantas, frutos e folhas. Há relatos de corantes feitos de berinjela, jambolana (*Eugenia jambolana*), jabuticaba, cumaru, espinafre, minilacre (*Ixoria chinensis*), arroz preto entre outros. Nesses corantes são analisados fatores que podem influenciar a estabilidade, durabilidade e eficiência como sensibilizador natural da célula fotovoltaica. Entre esses fatores estão o pH, solvente, temperatura, concentração e copimentação[2,3]. Os corantes naturais podem ser extraídos de frutos ou vegetais e podem ser utilizados com uma eficiência aceitável. A sensibilização de semicondutores com alto *band gap* usando pigmentos naturais é geralmente atribuída à presença de antocianinas. Estes pigmentos são responsáveis por uma grande variedade de cores de frutas, flores e folhas que vão do vermelho-alaranjado, ao vermelho vivo, roxo e azul[3].

As interações entre as partes da célula solar sensibilizada por corante são estudadas por causa da sua relevância. Por exemplo, as propriedades óticas do corante de absorver luz na faixa do visível do espectro eletromagnético, como também, a sua ligação com o filme de TiO_2 são fatores de desempenho da célula. Assim, muitos trabalhos se destinam a produzir novos corantes naturais para serem utilizados como fotosensibilizadores em células solares,

analisando e caracterizando os dispositivos construídos ao compará-los com parâmetros de referência e suas propriedades ópticas[3].

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver e caracterizar as *Dye-Cells* com o uso de corantes naturais, extraídos de plantas colhidas no nordeste brasileiro.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Definir entre as plantas que sejam facilmente encontradas no Nordeste, que ainda não foram estudadas para a obtenção dos corantes naturais aplicados em células solares.
- Preparar os corantes a partir de flores de plantas por processos extrativos convencionais com diferentes solventes;
- Caracterizar os corantes naturais por análise ótica na região do ultravioleta ao visível;
- Produzir filmes finos de dióxido de titânio poroso e caracterizá-los por difratometria de Raios - X;
- Montar células solares fotovoltaicas utilizando corantes com solventes extratores e caracterizá-las eletricamente através de curvas corrente-tensão.
- Verificar a funcionalidade dos corantes orgânicos para aplicação em células solares.

2REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Necessidade energética mundial

O desenvolvimento energético é um tema bastante amplo que acompanha a história da humanidade. Pode-se dizer que a descoberta do fogo representa o primeiro marco de desenvolvimento tecnológico, que desde então veio evoluindo até atingir grandes picos. No século XIX, especificamente na Segunda Revolução Industrial, vê-se várias formas de desenvolvimento impulsionadas pelo capitalismo. Com o fim das relações feudais, houve um acúmulo de capitais que foram usadas de forma produtiva para desenvolver ramos da ciência.

A segunda revolução industrial trouxe o início do uso da energia elétrica e do petróleo, bem como o surgimento das petroquímicas, que utilizavam entre outras coisas, o petróleo como insumo. Juntando-se a esse momento histórico, têm-se países levantando-se como centros hegemônicos mundiais, que trouxeram sistemas de produção em massa[4].

A produção em grande escala de meios de transporte individuais, como o automóvel, potencializou grandemente a utilização de fontes de energia não renováveis, tanto na produção como no uso dos meios de transporte em geral. As fontes de energia como petróleo e eletricidade, assim como o carvão mineral, foram ainda mais intensificadas com a Primeira Guerra Mundial e as mudanças sociais e industriais decorrentes desse momento.

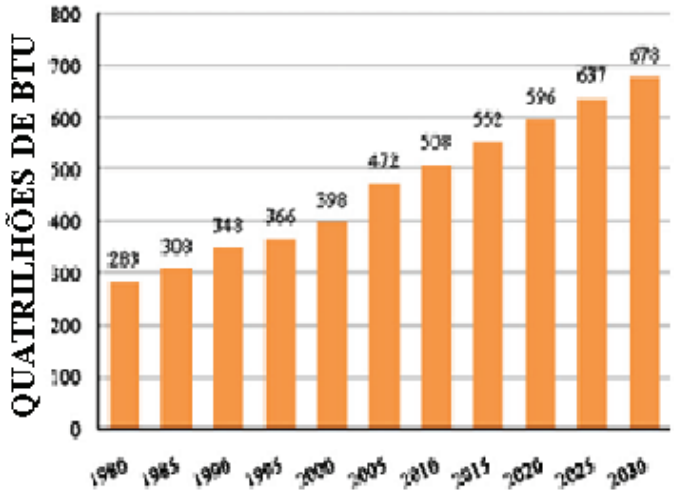
A emergência do século XXI expõe determinadas indagações acerca da fragilidade do desenvolvimento mundial frente ao desenvolvimento energético. Afirma-se que, desde o começo da década de 90, o nível de evolução mundial ficou muito complexo, ao ponto de surgir o termo Terceira Revolução Industrial. Isso se deve a implantação da informática nos meios produtivos que passou de um processo de introdução para um amplo, quase generalizado. Há questionamentos sobre essa “nova” Revolução Industrial acontecer em um período em que as bases energéticas são do século passado, afirma-se que este ponto é, na verdade, um paradoxo do desenvolvimento mundial[4].

As atuais mudanças tecnológicas trouxeram alterações no modo de vida e consumo que pressupõem o aparecimento de novas fontes energéticas. Busca-se também, uma melhor relação com o meio ambiente, evitando a degradação deste. Suprir a demanda atual da população mundial tem impulsionado esforços, principalmente, pela necessidade de se fazer isso de uma maneira que não polua o ecossistema e extinguir as regiões energéticas ricas no mundo.

O aumento da população mundial e o empenho de certas regiões mundiais de salvar economias tem servido como catalisadores da demanda energética mundial. Locais com elevada densidade populacional tem se esforçado para garantir uma economia ascendente a sua região, o que propicia uma qualidade de vida elevada, à custa de um suprimento energético maior[5].

Com o aumento de quase dois bilhões da população mundial em menos de 25 anos, a fim de atender essa demanda, estima-se que os países em desenvolvimento terão de dobrar a sua capacidade de geração energética até 2020. Esse aumento também se relaciona com toda a população mundial concernente à previsão de um consumo de energia comercializada 44% aumentado no período de 2006 a 2030, conforme pode ser visto na Figura 1. Falta de acesso à eletricidade em algumas comunidades, ainda é o responsável por sua caracterização econômica[5, 6].

Figura 1: consumo mundial de energia



Fonte: Internacional Energy (2011)[7].

2.2Desenvolvimento energético brasileiro

O setor de energia no Brasil é marcado por grandes mudanças no decorrer de sua história. Mudou-se na década de 90, de um controle estatal e centralizador, para um modelo que priorizava as seguintes vertentes: a segurança no suprimento e a universalização[7,8]. Obviamente, segurar o suprimento energético e expandir o uso para regiões limítrofes sem comprometer as regiões abastecidas de eletricidade, significa uma diversificação da matriz

energética. Isso pode ser observado nos balanços anuais de energia feita sob a tutela do Ministério de Minas e Energia[9].

O Brasil por ser um país cuja área é localizada na sua maior parte na região intertropical possui grande potencial de energia solar durante todo ano. A utilização da energia solar poderia trazer benefícios em longo prazo para o país, viabilizando o desenvolvimento de regiões remotas. Além disso, nestes lugares o custo da eletrificação pela rede convencional é demasiadamente alto, de modo que, a energia solar representa um retorno financeiro mais adequado com relação a um investimento neste setor. Assim também, essa iniciativa ajudaria as famílias rurais durante os períodos de estiagem. Segundo o Balanço Energético Nacional de 2012, tendo 2011 como base, a matriz energética brasileira aumentou a sua participação em energias renováveis, ampliando-se em 2,5% em geração de eletricidade, aumento de 6,1% em hidroeletricidade e de 24,3% em geração eólica[9].

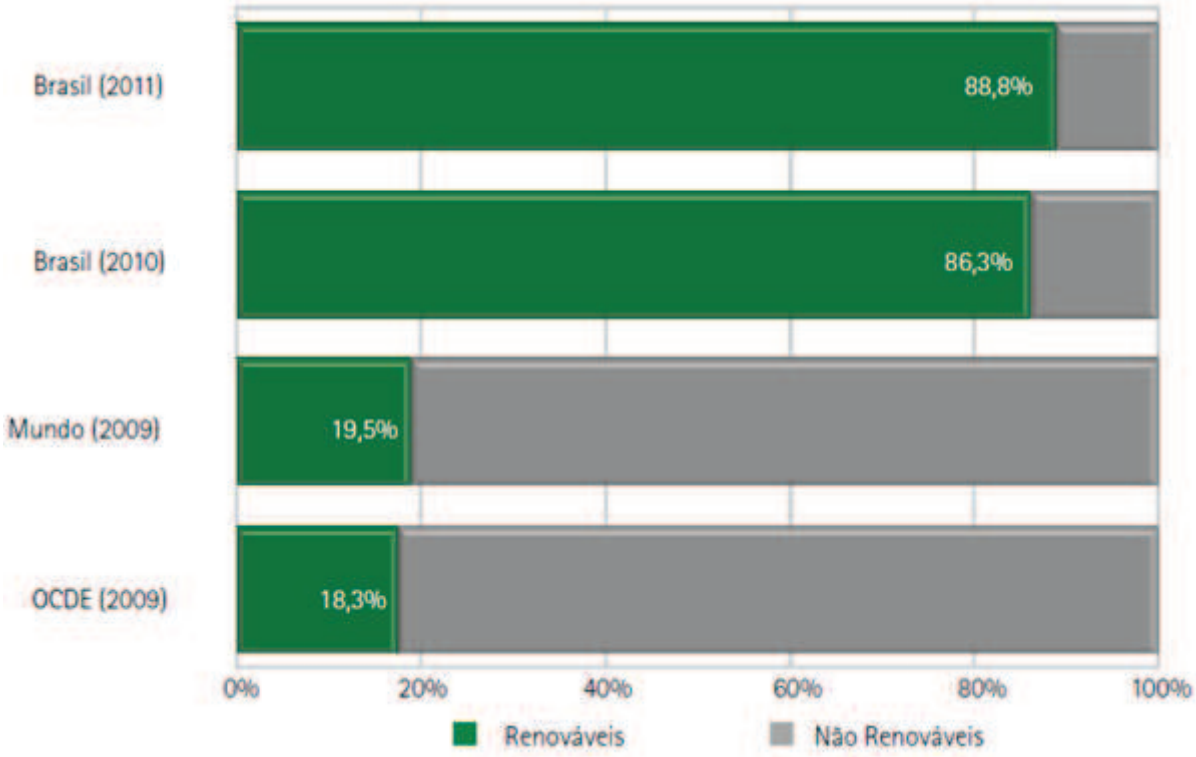
Sobre as taxas de produção e consumo de energia elétrica o Brasil possui uma posição confortável em relação ao resto do mundo[10]. Tem-se uma quantidade de rios e desníveis que fazem a produção hidrelétrica ser a principal fonte com 81,7 % da matriz elétrica brasileira. Percebe-se que isso significa alagar grandes áreas e mudar a estrutura geográfica de uma região. Embora a energia hidroelétrica seja considerada limpa, ela costuma causar grandes impactos ambientais. Há mudanças climáticas, inundação de terras indígenas, a destruição de fauna e flora, aumento da erosão e perda de terras férteis [4,9].

As emissões de carbono no Brasil foram 56 kg de CO_2 para cada 1 MWh, em 2011. Este valor consideravelmente pequeno foi devido a participação elevada das energias renováveis, ele representa uma taxa 8 vezes menor que a Americana e 12 vezes menor que a Chinesa[9].

Tem-se uma oferta de energia interna de 44,1% de energias renováveis incluindo entre essas, biomassa 15,7%, hidrelétrica 14,7%, carvão vegetal 9,7% e 4,1% das outras energias renováveis como eólica e energia solar[9].

O Brasil tem aumentado nos últimos anos a sua participação em geração de energias renováveis. Fatores determinantes para esse acréscimo no último ano, são as condições hidrológicas e o aumento da geração eólica[9]. Isso pode ser verificado no diagrama da Figura 2.

Figura 2: Comparativo do Consumo de Energia.



Fonte: Balanço Energético Nacional(2012)[9].

Embora o Brasil não faça parte do grupo dos 34 países mais industrializados e emergentes da Organização e Cooperação para o Desenvolvimento Econômico (OCDE), ele mostra resultados promissores no uso de energia renovável[10,11]. Tem-se os projetos sociais de universalização da energia, tal como o Luz para Todos, cujo objetivo é acabar com a exclusão elétrica do país. Este programa se encontra em sua segunda fase, que compreende o período de 2011-2014, com o foco em cidadãos contemplados pelos programas "Brasil sem miséria" e "Programa territórios da cidadania"[8,12].

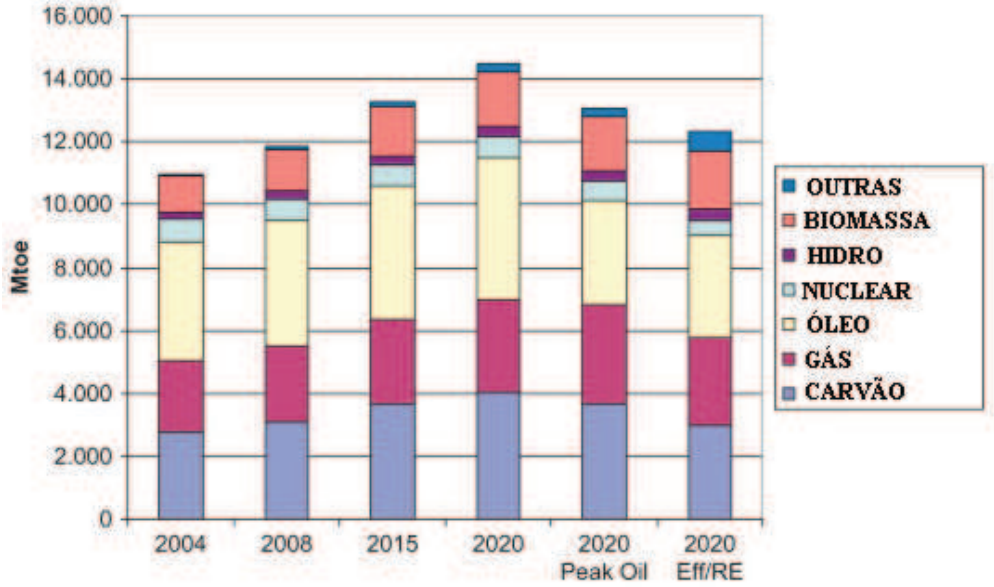
Os programas de abastecimento energético trazem investimentos que chegam a 20 bilhões e beneficia cerca de 14,4 milhões de moradores rurais de todo o país. Estima-se que essas obras tenham criado 439 mil postos de trabalho, além de beneficiar a economia, pois 79,3% dos assistidos passaram a adquirir televisores e geladeiras, e 24,1% compraram bombas d´água[12].

2.3 As Energias Alternativas

Desde a última crise de 1970, a produção mundial de petróleo experimentou um crescimento constante levando a uma projeção de 96 milhões de barris por dia em 2035. Isso representará uma produção de 2000 bilhões de barris num período de 135 anos[13, 14]. Entretanto, as reservas mundiais são finitas e estima-se que poderão acabar em algumas décadas. Nos últimos 150 anos, muitas das previsões sobre a queda da produção petrolífera mostraram-se falsas, com exceção da estimativa do geofísico da Shell, nos Estados Unidos, chamado Marion King Hubbert. O seu método (Método Hubbert) leva em conta o tempo de descoberta dos poços, o volume extraído e a produção dos poços[15]. Há também outras técnicas que determinam estatisticamente os pontos de pico da produção e outras que levam em conta os efeitos cumulativos do declínio dos campos produtores [16,17].

A importância do Petróleo para a economia mundial é evidente tanto por atender a necessidade dos combustíveis para o setor de transporte e indústria petroquímica. Estes possuem alta densidade de energia, facilidade de transposição e utilização versátil[13].

Figura 3: consumo de petróleo e o pico petrolífero.



Fonte: Agência Internacional de Energia(2012)[7].

As perspectivas sobre a demanda energética mostram um aumento expressivo até 2020 em alguns setores, conforme pode ser visto na figura 3. Nas projeções emitidas pela Agência

Internacional de Energia (AIE) a demanda por combustíveis fósseis é significativamente menor em 2020. O aumento na demanda por gás no *Peak Oil*, ou seja, pico do petróleo, em parte absorve a diminuição da demanda por combustíveis fósseis. O menor uso de carvão é referente a menor atividade econômica global, especialmente na China. A Biomassa e outras fontes renováveis, bem como a energia nuclear desempenham um papel menor no cenário *Peak Oil* até 2020. O efeito eficiência e a ampliação do uso de energias renováveis são claramente visíveis nas projeções energéticas do *PeakOil* em 2020[14,18].

As energias renováveis são aquelas energias alternativas que se enquadram nos ciclos naturais, portanto limpas e permanentes. Possuem ação menos lesiva ao meio ambiente, o que as torna indispensáveis. Por originarem de fontes naturais que possuem a capacidade de renovação, elas são consideradas regenerativas ou inesgotáveis. Como exemplos de energia renovável, podemos citar: biomassa (matéria orgânica), energia eólica (dos ventos), geotérmica (calor interno da Terra), maremotriz (das ondas de mares e oceanos), energia hidrelétrica (dos rios) e energia solar.

A biomassa é a matéria orgânica que pode ser usada para produzir combustível. Essa energia é uma manifestação indireta da energia solar. As plantas armazenam energia solar em forma de componentes químicos que pode ser usado para produzir álcool. Atualmente, estuda-se o impacto desses biocombustíveis na biodiversidade e na economia. Isto porque há uma estreita relação entre o aumento da demanda de biocombustíveis com a concorrência entre commodities importantes, como óleos vegetais, milho, soja, trigo e açúcar. Desta forma, há uma pressão na economia, provocando um aumento nos preços dos alimentos. A biomassa também pode produzir energia elétrica pelo vapor de sua queima. Essa produção traz reduções de poluentes em uma quantidade significativa, sendo muito favorável ao meio ambiente[19].

A energia eólica é a forma de energia renovável que mais cresce atualmente. Estima-se que em 2035, ela encabece o aumento para 9% de participação das energias renováveis na produção de energia elétrica[20]. Nas últimas décadas, a tecnologia da turbina de vento aumentou sua capacidade 30-40 vezes. Até o começo de 2011, todas as turbinas instaladas no mundo, podiam gerar um total de 430 TWh - o que representa 2,5% do consumo mundial de energia elétrica. Entretanto, muitas pesquisas têm sido feitas no estudo aerodinâmico das variações da velocidade do vento o que deverá aumentar ainda mais essas projeções. A instalação de turbinas exige um espaço de 0,25 hectares por turbina, o que limita a quantidade de energia produzida. O intuito é conseguir uma tecnologia cada vez mais eficiente e com o custo mais baixo. Assim como as outras energias renováveis, a energia eólica, por exemplo, possui um grande potencial

de produção elétrica em escala industrial, mas o seu custo é aumentado em razão de mecanismos eletrônicos estabilizadores[21].

A energia geotérmica usa o calor proveniente do interior do planeta, derivado de processos nucleares. Esse calor armazenado teve origem tanto na formação do planeta (20%), como também é reabastecido pelo decaimento radioativo de minerais (80%). Atualmente, Produz-se mais de 10 TWh de energia elétrica em cerca de 25 países, que são usadas tanto para o aquecimento urbano como para vários processos industriais[22].

As usinas geotérmicas usam o vapor aquecido para girar uma turbina de um gerador elétrico. Embora seja considerada uma fonte de energia limpa, há desvantagens relacionadas com o custo. Para instalar uma usina geotérmica o investimento inicial de maquinário e perfurações é elevado, e somente pode ser implantado em áreas específicas[23,24].

Assim como a energia eólica, a energia das ondas também é uma forma indireta da energia solar. Esse é um forma de obtenção que tem por dificuldade as variações sazonais, o que faz o hemisfério sul particularmente atraente para a exploração da energia das ondas. Os estudos de modelagem mostram que a absorção de energia das ondas de modo ideal envolve algum tipo de ressonância, pois o tamanho das estruturas e as suas dimensões estão relacionadas com o tamanho das ondas[25].

A energia das ondas é apropriada para lugares que recebem grande quantidade dessa fonte, tal como ilhas, que geralmente são dependentes de fontes de energia externas. Um exemplo disso é a ilha de Lanzarote, na Espanha, que recebe anualmente mais de 2,5 milhões de ondas e 72% da população vive na Costa. Estudos e modelagem estão sendo feitos com o objetivo de implantar essa tecnologia na região Sul da ilha, onde as condições são mais favoráveis [26].

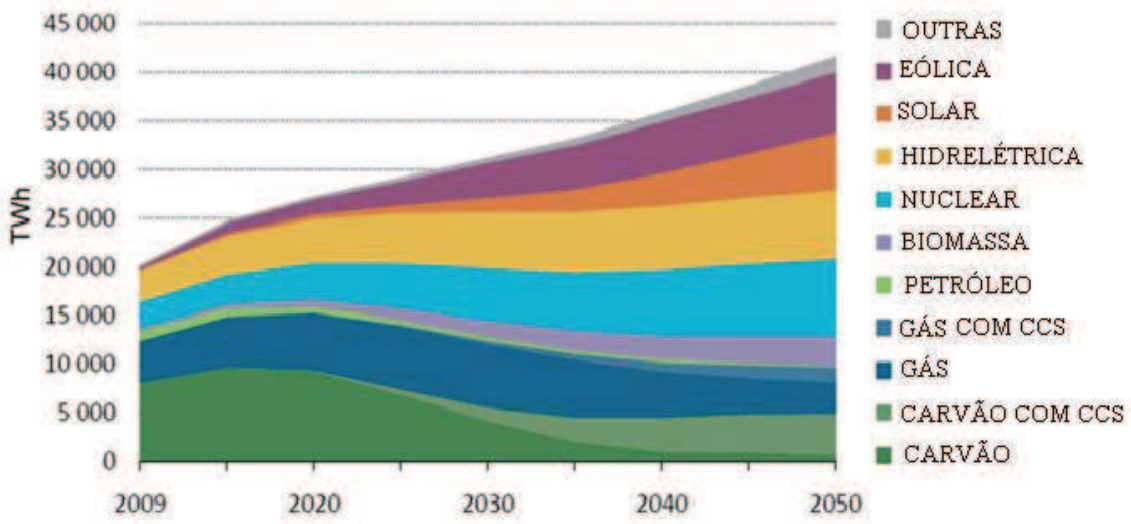
A energia hidrelétrica é considerada uma das alternativas mais válidas para as fontes tradicionais de energia. Ela é muito comum e chega a gerar 17% do total mundial de produção de energia, com um potencial técnico global de 16.400 TWh/ano. Esse setor é considerado o mais seguro e eficiente das fontes de energia renováveis. O Brasil é o país com o maior percentual de produção do continente Sul Americano com 58,15%. Ainda assim, nas Américas o maior produtor é o Canadá, e no mundo, a China com 219.000 GW de capacidade instalada[27].

A energia proveniente das correntes de água foi a responsável pelo desenvolvimento de grandes complexos industriais, como o americano. Atualmente, projetos de pequenas centrais hidrelétricas em barragens estão sendo estudadas. O objetivo é ter energia hidrelétrica limpa, barata e renovável, de uma forma menos invasiva ao meio ambiente[28].

O aproveitamento do Sol tanto como fonte de calor quanto de luz, é uma das alternativas energéticas que se destaca em relação às outras fontes de energia. A energia solar possui características únicas como a disponibilidade, renovabilidade, abundância e custo zero na fonte primária. Além disso, sua conversão é considerada limpa, ou seja, não polui na obtenção de energia elétrica, contribuindo para minimizar os atuais problemas do meio-ambiente. No Brasil se encontram bons índices de insolação em qualquer parte do território, ocupando 2° lugar no mundo em relação à energia incidente. Apesar de suas inúmeras vantagens, a energia solar, apresenta alguns empecilhos para que seu uso seja largamente utilizado. Um dos fatores é a descontinuidade da energia gerada, além disso, o custo de implantação é bastante elevado. A cada dia a energia solar vem aumentando seu espaço como promissora fonte de energia[29,30].

As fontes geradoras de energia tem um impacto importante sobre o desenvolvimento mundial. Vê-se uma projeção marcada pela redução das quotas de combustíveis fósseis dando lugar a um aumento da geração de energia renovável, conforme mostra a Figura 4[31].

Figura 4: Geração de energia da União Europeia 2009-2050.



Fonte: IEA (2012)[7].

Os combustíveis fósseis são recursos energéticos não renováveis, pois não podem ser repostos a um prazo útil. As reservas destas fontes são esgotadas, aumentando drasticamente as emissões de CO_2, intensificando o efeito estufa e conduzindo a alterações climáticas globais. Em princípio, um dos principais desafios da ciência é conseguir encontrar uma fonte de energia renovável de baixo custo, e que tenha como base fundamental os recursos naturais e renováveis. O Sol é uma fonte de energia bastante interessante sob esses aspectos, uma vez que é uma fonte energética gratuita, não poluente e considera-se inesgotável.

A utilização da conversão de luz solar em eletricidade, por sistemas fotovoltaicos, tem aumentado significativamente e, certamente, será uma das soluções para a resolução do atual problema de escassez de recursos energéticos. As necessidades energéticas mundiais podem ser facilmente resolvidas com a cobertura de 0.1% da superfície terrestre com células fotovoltaicas com 10% de eficiência de conversão[32].

2.4 A Energia Solar

A energia solar é a energia renovável com maior potencial, e na maioria dos países, é um tipo de obtenção energética que é considerada confiável. Primeiramente, porque reflete o melhoramento da qualidade de vida das pessoas ao passo que estas podem desenvolver suas atividades essenciais a vida, como cozinhar alimentos, obter água encanada, entre outros. Embora esses desenvolvimentos sejam presentes em quase todo o mundo, há fatores geográficos relevantes. Por exemplo, a quantidade de energia que cada célula pode gerar é função da intensidade da luz e isso favorece algumas regiões do planeta[33].

A energia solar é essencial para a vida. Todas as formas de energia direta, ou indiretamente são suas derivadas. Seu potencial é maior do que o de todas as outras energias renováveis juntas, possuindo um padrão de produção mais previsível que as outras fontes de energia. Além disso, pode-se destacar a energia solar como singular por não ser tão descontínua como a maioria das outras energias renováveis [34].

Com o objetivo de popularizar a energia solar, tem-se desenvolvido células solares mais adaptáveis e de fácil construção. Entre outras, destaca-se as células solares sensibilizadas por corante orgânico (CSSC ou DSSC) como uma opção promissora. Entre as suas vantagens, é uma opção alternativa às formatadas células de Silício dos dispositivos fotovoltaicos (PV). Atualmente, algumas delas estão sendo desenvolvidas com lâminas de vidro finas e dopadas. O objetivo é facilitar a condução elétrica entre as suas extremidades conjuntamente com uma boa transmitância luminosa[35].

Uma célula solar convencional de silício já possui um lugar acertado na escala industrial. A partir da década de 1960 foram investigados os semicondutores para célula solar. Desde então, muitos estudos e aplicações fixaram as células solares como uma alternativa proeminente. Atualmente, percebe-se que os seus custos unitários foram reduzidos a um terço

do valor de 5 anos atrás, sendo formada por camadas de junção de elétrons. Para o uso do silício é necessário um alto grau de refinamento de sua matéria prima, o que aumenta o custo de importação. Estudos para o refinamento do Quartzo, que é a matéria prima para a obtenção do Silício, vêm sendo feito em muitas universidades brasileiras [33,36].

Figura 5: Silício metalúrgico, lâmina (centro), células solares (à dir.)

Fonte: Sílvio, 2012[36].

Percebem-se avanços nos estudos e pesquisas em energia solar por todo o mundo. A Alemanha se destaca por possuir o maior número de instalações com 7,4 GW. Similarmente, os países em desenvolvimento têm obtido auxílios governamentais para desenvolver cada vez mais esse setor de energia solar. Essas iniciativas também são presentes nos países desenvolvidos. Por exemplo, os países europeus estão elevando a potência do PV em 39 GW. Sob o mesmo ponto de vista, os países em desenvolvimento na Ásia estão recebendo incentivos governamentais para desenvolveram o setor de energia solar. Essas ações estão elevando a qualidade de vida dessas áreas pobres ao passo que repercutem favoravelmente na economia desses países[33].

A China é líder na produção de células solares convencionais de Silício, possuindo a maior empresa na área de desenvolvimento e vendas de módulos e sistema de energia solar. O Apoio estatal e a atual revolução tecnológica têm feito empresas chinesas crescerem. Estes são investimentos financeiros e de capital como, por exemplo, a Suntech, que foi considerada em 2008 a maior empresa do mundo na área[33,37]. Atualmente, a fabricação dessas células de Silício

no Brasil tem gerado investimentos na área de refinamento para células solares. Essa produção de células solares tem conseguido obter uma eficiência em torno de 10% e 13%. Certamente, estes valores são significativos e representam um grande avanço, pois fazem parte dos melhores índices reportados pela literatura mundial. A escala de fabricação ainda é pequeno comparado com grande potencial das reservas brasileiras de matéria prima[36].

O alto consumo energético tem levado a se pensar em alternativas às fontes tradicionais de energia. Indubitavelmente, a energia solar tem se mostrado uma alternativa inteligente e sustentável, visto que o sol tem cerca de 10 bilhões de anos até que todo o seu hidrogênio do seu núcleo se acabe[38].

Existem pelo menos dois tipos de sistema solar quanto a sua utilização: sistema solar térmico e o sistema solar fotovoltaico. Usando os princípios de troca de calor, o sistema solar térmico aquece um líquido que movimenta a turbina de um gerador ou aquece o sistema residencial de água sanitária.

Sendo o intuito das energias renováveis obterem uma quantidade usável de energia a um menor preço possível, os sistemas solares tanto térmicos como fotovoltaico podem ter uma participação significativa nesse incremento. Assim, se por um lado o sistema solar fotovoltaico pode produzir eletricidade diretamente, o sistema solar térmico pode aquecer a água residencial que, em algumas regiões, é uma parte importante do orçamento familiar. Esse sistema pode operar em paralelo com o sistema comum de aquecimento residencial[39].

Muitos estudos têm sido feitos com a modelagem desses tipos de aquecedores. Essas simulações são importantes porque podem servir para instalações futuras, como também, para descobrir os erros dos dispositivos usados atualmente. Assim, constatou-se que o processo de produção dos aquecedores deve levar em conta a radiação solar diária, a temperatura ambiente média e o nível de energia do tanque de armazenagem. Assim também, a sua rentabilidade pode ser analisada como função da potência instalada[39, 40].

2.4.1 A Radiação Solar

A radiação solar é fundamental para os processos físicos e biológicos que ocorrem na terra. Por exemplo, a quantidade de radiação solar que atinge a superfície da Terra em dado local, tempo e época do ano são fundamentais para a produtividade de uma célula solar, devido a sua proporcionalidade com relação à quantidade e distribuição durante o ano. Os corantes

feitos de plantas responderão a quantidades instantâneas da radiação solar e, tal como ocorre nos processos naturais das plantas, os valores máximos durante o dia são críticos para determinados processos. Por exemplo, nas plantas vemos uma relação da radiação solar com o crescimento, fotossíntese, aumento de peso úmido, reserva de açúcar, absorção de água, entre outros. Esses processos estão relacionados com a quantidade de radiação solar que atinge a superfície do planeta durante o dia.

A distribuição da radiação eletromagnética emitida pelo Sol, como função do comprimento de onda incidente no topo da atmosfera, é conhecida por espectro solar. Medições indicam que 99 % da energia solar estão contidas entre 0,25 μm e 4,00 μm, ficando 1% para comprimentos maiores do que 4,00 μm. Por esse motivo, a radiação solar é conhecida como radiação de ondas curtas.

O espectro solar é classicamente dividido em três faixas ou bandas de comprimento de onda, ou seja:

TABELA 1: faixa do espectro solar

Faixa	Comprimento
Ultravioleta	$\lambda \leq 0{,}38$ μm
Luz visível	$0{,}38$ μm $< \lambda \leq 0{,}76$ μm
Infravermelho	$\lambda > 0{,}76$ μm

Fonte: Próprio

O espectro da Luz solar que atinge a superfície da terra varia do infravermelho ao ultravioleta. Um modo de caracterização de dispositivos fotovoltaicos é o seu desempenho frente às variações espectrais da radiação solar. Há muitos estudos sobre o desempenho de células solares relacionadas com os efeitos das variações espectrais[41]. A estrutura da radiação solar visível é formada segundo a Tabela 2:

Tabela 2: Variação de energia de acordo com a repartição do espectro solar.

Cores	Comprimento de onda (μm)	Energia ($W.m^{-2}$)	% da Constante Solar
Violeta	0,38 μma0,42μm	108,85	7,96

Azul	0,42 μm a 0,49 μm	73,63	5,39
Verde	0,49 μm a 0,54 μm	160,00	11,70
Amarelo	0,54 μm a 0,59 μm	35,97	2,63
Laranja	0,59 μm a 0,65 μm	43,14	3,16
Vermelho	0,65 μm a 0,76 μm	212,82	15,57

Fonte: próprio

A radiação solar é a forma de energia emitida pelo sol que controla a circulação atmosférica. A desigualdade de distribuição da radiação solar é responsável pela corrente oceânica e ventos ao transportar calor dos trópicos para os pólos. A luz visível corresponde a aproximadamente 43% da radiação solar, enquanto que 49% estão no infravermelho, 7% no ultravioleta e menos de 1% é emita como Raio-X, raios gama e ondas de rádio. Os dados dessa radiação é um dos indicadores mais importantes para a aplicação fotovoltaica [42,43].

TABELA 3: Percentual da energia solar correspondente às faixas de comprimento de onda.

Energia solar (%)	Comprimento de onda (μm)
95,2	0,30 – 2,40
1,2	< 0,30
3,6	> -2,40

Fonte: Próprio.

A quantidade de energia que incide sobre a superfície da terra é muito maior do que o gasto anual, e esse potencial, não passa despercebido nas pesquisas científicas. Com a utilização de um sistema fotovoltaico é possível converter essa radiação em energia elétrica, tendo como algumas vantagens dos sistemas fotovoltaicos: uma fonte silenciosa, renovável, não poluente, e que se adequa facilmente ao meio urbano, fonte largamente disponível e mínimo de perdas de transmissão devido à proximidade de conversão e consumo. Além disso, com as pesquisas e estudos na área, o seu custo de implementação está cada vez menor. Além disso, para a

implantação de sistemas fotovoltaicos é importante determinar a posição, a área a ser aplicada e, especificamente, a intensidade da radiação solar[43].

A radiação que chega na parte superior da atmosfera é previsível, sendo função apenas de ciclos diurnos e anuais, relacionados com a atividade solar. Essa radiação ao chegar na superfície do planeta é conhecida como insolação e é impactada por condições atmosféricas, tais como nuvens e umidade que diminui drasticamente com o aumento da latitude[34].

A interação entre a radiação solar e a célula solar fotovoltaica é um parâmetro determinante para a eficiência da conversão elétrica. Atualmente, estudos apontam para a resposta espectral como um dos parâmetros mais importantes para a caracterização dos dispositivos fotovoltaicos. Prevê-se pelo relatório sobre a eletricidade solar fotovoltaica sobre a capacidade mundial que os PV vão produzir cerca de 350 GW em torno de 4% em 2020 e 1081 GW até 2030[33].

2.4.2 – O Efeito Fotovoltaico

Com a descoberta do efeito fotovoltaico em 1839, por Becquerel, começaram as pesquisas que levaram a conversão de energia solar. Em um pouco mais de um século, essa tecnologia já estava em um satélite, chamado Vanguard, produzindo modestamente 1,0 W. Na década de 1960, essa era o setor tecnológico mais pesquisado pelos programas espaciais que adotaram essa nova tecnologia não importando os custos relacionados a isso[44].

A luz que incide sobre uma superfície metálica foto sensível libera elétrons. Esses elétrons são atraídos pela placa positiva produzindo uma corrente elétrica mensurável. Assim, para calcular o valor da diferença de potencial entre os pólos, eletriza-se essa segunda placa com uma carga negativa de valor suficiente para que ela consiga repelir os elétrons ejetados, até que a corrente pode ser interrompida. Portanto, podem-se calcular as energias dos elétrons rejeitados a partir da diferença de potencial entre as placas[45].

Esse efeito fotoelétrico é usado, hoje, em células fotoelétricas, fotômetros fotográficos, e na reprodução de filmes. Esse efeito físico está sendo desenvolvimento como uma possibilidade de diminuição nos custos de transmissão, o que diminui a quantidade de centrais elétricas. Quando foi investigado inicialmente, esse efeito não foi surpreendente porque a ejeção de elétrons podia ser explicada pela física clássica. Nela se considera a luz incidente como ondas luminosas fazendo o elétron oscilar com amplitudes cada vez maiores, até que

finalmente se liberta da superfície metálica. Depois, descobriu-se que a intensidade da luz estava relacionada com a taxa com que os elétrons eram ejetados e não com a sua energia máxima. Algumas indicações mostram que a energia desses elétrons dependia da frequência da luz[45].

O físico francês Edmond Hertz ao estudar as faíscas de duas superfícies de potenciais diferentes percebeu que a introdução de uma proteção sobre esse sistema gerava uma interferência nas faíscas produzidas. Isso era independente da condutividade do material, ou seja, não era um efeito de natureza eletrostática. Também, as faíscas entre os dois eletrodos se movimentavam mais facilmente na presença de luz ultravioleta. Similarmente, o físico alemão Phillipp Lenard observou que quando a superfície do catodo descarrega elétrons, isso pode ser facilitado pela luz ultravioleta [46].

O efeito fotoelétrico está relacionado com o efeito fotovoltaico nas suas aplicações e está presente nos dispositivos que transformam energia solar em eletricidade. Esses dispositivos foram desenvolvidos com eficiência em torno de 6%, em 1954, nos Estados Unidos. Este aparelho já tinha a estrutura de Silício com uma junção p-n. atualmente, essa tecnologia cresce uma taxa de 35-40% ao ano em nível mundial,o que a torna um dos setores indústrias de maior crescimento. Pode-se destacar como os motivos do avanço da energia fotovoltaica: avanço tecnológico, redução de custos, e apoio governamental[33].

O efeito fotovoltaico acontece em semicondutores que são sólidos com condutividade intermediária. São amplamente usados em dispositivos eletrônicos para controlar a corrente elétrica e sua utilização envolve o conceito de bandas de energia[47].

Com os átomos próximos nas estruturas cristalinas, os elétrons sofrem uma interação mútua gerando subdivisões de níveis de energia. Eles não mais descrevem os seus movimentos ao redor do núcleo, visto que sofrem ação da influência dos outros elétrons. Por haver muitos átomos haverá muitos níveis de energia permitidos, que por estarem muito próximos entre si aparecem de forma contínua. Uma faixa ou banda de energia permitida é então criada. Por outro lado, há também valores que não podem ser de elétron algum, estando entre duas bandas permitidas, esses valores juntos continuamente são chamadas de banda de energia proibidas.

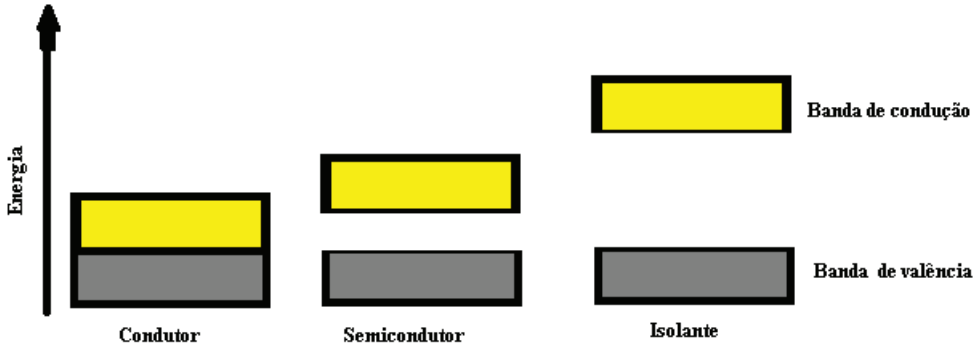
A banda de valência (BV) é a banda de energia que possui a energia mais alta dentro de um sólido. Os elétrons de valência ocupam todos os níveis de energia dessa banda e esses valores são pertencentes às ligações covalentes.

A banda de condução (BC) é a banda que é ocupada por elétrons livres. Esses são libertos das ligações da camada de valência, geralmente por excitação eletrônica. Essa diferença

energética é o que determina a condutividade do material, podendo ser semicondutor com uma energia intermediária entre BV e BC em torno de 1,0 eV ou isolante com valores muito acima disto. Já os condutores possuem bandas de energia semipreenchidas, não precisando de uma quantidade de energia para esse processo[47].

A estrutura eletrônica do material é determinante no processo de condução, pois nela acontece uma movimentação dos elétrons do material. Nos semicondutores têm-se uma movimentação de elétrons da BC e das lacunas na BV, conforme pode-se ver na Figura 6. No caso dos materiais semicondutores, a energia solar em forma de fóton excita os elétrons da banda de valência levando-os a banda de condução. Quando isso acontece, há o surgimento de uma lacuna ou buraco na camada de valência por isso, fala-se da formação de pares elétrons-buracos[48].

Figura 6: a condutividade dos materiais.



Fonte: o próprio

Os semicondutores podem ser puros, quando já existem na natureza com essa propriedade, ou impuros, quando possui uma dopagem por materiais que interfiram na sua condutividade. Essa dopagem pode ser do tipo-n ou do tipo-p.

O semicondutor tipo-n é aquele que é dopado por um material aumentando a sua quantidade de elétrons de modo que haja um excesso. Quando o silício, que tem quatro elétrons de valência, é dopado com o fósforo, que tem cinco elétrons na camada de valência, haverá um elétron sobrando. Este pode facilmente se libertar da camada de valência indo em direção à camada de condução. Materiais assim, como o fósforo, são chamados de doares ou dopantes tipo-n. No caso do semicondutor tipo-p, o material dopante possui apenas três elétrons na camada de valência. Assim, faltará um elétron, gerando uma lacuna ou buraco. Facilmente, um

elétron pode ocupar essa posição resultando em um movimento relativo desse buraco. Materiais assim, tal como o Boro, são chamados de aceitadores de elétrons ou dopantes do tipo-p[49].

O efeito fotovoltaico compreende a formação de pares elétrons-buracos gerados pela absorção da radiação eletromagnética. Quando há a presença dos dois semicondutores tipo-p e tipo-n, os elétrons migram para o semicondutor tipo-p, a fim de atingir um equilíbrio. Na presença da luz, os elétrons da banda de valência (BV) são energizados e, logo, passam para a banda de condução (BC). Há uma diferença de potencial entre os terminais desse circuito, de modo que, quando ligado a uma carga haverá um fluxo de corrente circulando no circuito[49].

O desenvolvimento de tecnologias que empregam o efeito fotovoltaico tem criado dispositivos conversores de luz solar em energia elétrica cada vez mais eficiente. Esse efeito nas convencionais células de silício se baseia em semicondutor dopado, geralmente o silício com boro e fósforo, gerando uma junção PN, onde uma camada com falta e outra com excesso de elétrons livres. Por outro lado, nas células fotovoltaicas o processo ocorre em base molecular, onde a presença de um corante sensibilizador interage com o TiO_2, que movimenta cargas regeneradas por um eletrólito. De modo geral, as células solares quando expostos a luz do sol, captam os fótons que fornecem energia possibilitando um processo de condução. Assim, entre as extremidades começa a haver um fluxo de elétrons respondendo à energia luminosa.

2.5 As Células Solares

É indiscutível que a sociedade moderna depende diretamente de recursos energéticos e que esses recursos precisam ser incrementados pelas fontes renováveis de energia. Por exemplo, há um aumento drástico de CO_2 pela utilização de combustíveis fósseis, assim também, o custo da energia atual também é um fator relevante. Assim, um dos principais desafios é encontrar energia renovável de baixo custo, sendo a energia solar muito interessante por suas características exequíveis.

As células solares fotovoltaicas são dispositivos promissores tendo sido obtido muito progresso com o Silício monocristalino. Na década de 1960, foram investigados os semicondutores para célula solar. Entretanto, os custos relativos a esses dispositivos de Silício impulsionaram a busca por alternativas mais econômicas, tal como as células sensibilizadas por corante. Essas células fotovoltaicas foram concebidas por Grätzel nos anos 90, pela primeira

vez. Isso deu início a uma série de testes com diversos componentes, buscando-se sempre as melhores eficiências[33, 49].

O interesse e desenvolvimento dessas células foram direcionados não somente pelo meio acadêmico, mas também por iniciativas comerciais. Desde 2003, as DSSC em dispositivos modulares já são vendidas pela empresa DYESOL. Atualmente, a empresa SONY está produzindo módulos com eficiência de 9.9%, enquanto que a SHARP apresentou suas células com eficiência em torno de 10,4% e tem a China como um líder na produção de células solares. Os seus custos unitários foram reduzidos a um terço do valor de 5 anos atrás. Com isso, as pesquisas estão também se direcionando para a relação custo benefício, onde se busca obter bons desempenhos com baixo custo[33, 50].

As células solares sensibilizadas com corantes orgânicos tem sido produto de intenso trabalho e pesquisa, principalmente por suas características funcionais. Os corantes sensibilizadores de células solares fotoexcitáveis, as *Dye-cells*, possuem grande importância visto que eles estruturam uma possibilidade promissora de aproveitar a energia solar para a geração de eletricidade em bases competitivas com o custo atual da energia convencional. Elas são vantajosas por serem mais fáceis e rápidas de fabricar e custo mais baixo. No entanto, elas sofrem alguns inconvenientes, como eficiência de conversão em eletricidade mais baixa e menos estabilidade, quando comparada com as células de silício[51].

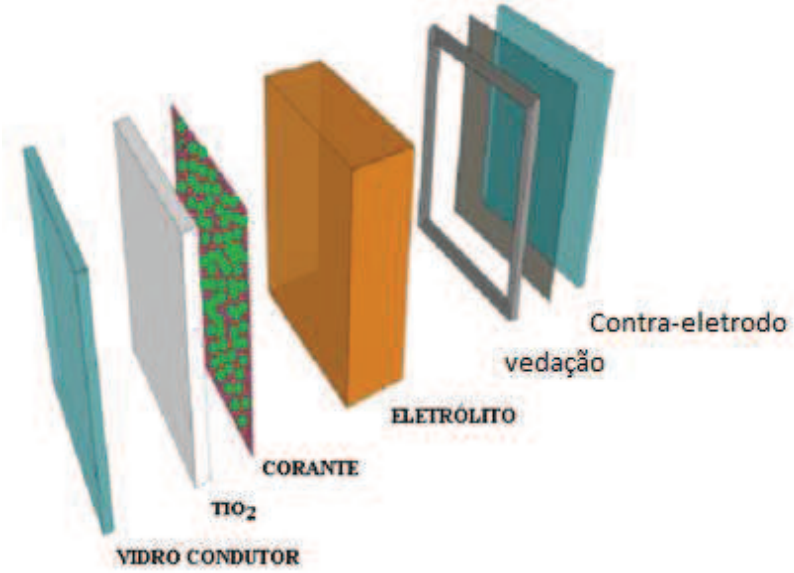
A produção de células solares aumentou em cerca de 30% ao ano nos últimos 15 anos. O custo para produzir tais células é ainda relativamente alto, se comparado, por exemplo, ao custo da energia gerada por hidroeletricidade[52,53]. As células solares convencionais de silício convertem a luz em eletricidade, explorando o efeito fotovoltaico que surge da geração de pares elétrons-buracos na junção p-n de semicondutores, quando a referida junção absorve fótons de luz de comprimento de onda adequado. A eficiência de células solares de silício monocristalino é de 28%. Entretanto, para evitar recombinação antecipada de elétrons e buracos, os semicondutores empregados devem ser de alta pureza e livres de qualquer defeito. A fabricação deste tipo de célula apresenta inúmeras dificuldades o que encarece seu uso para produção de eletricidade em escala industrial[33].

O fator econômico, entre outros, aparece como uma explicação para uma contradição referente ao desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos. Visto que a quantidade de energia que cada célula pode gerar é função da intensidade da luz, portanto, era de se esperar que países com menor insolação, tal como os países europeus, fossem diminuídos quanto o potencial de energia solar. Entretanto, os mesmos estão levando a sua potência para 39 GW, tendo a

Alemanha como o país com o maior número de instalações com 7,4 GW. Assim também, os países em desenvolvimento estão recebendo incentivos para ampliarem este setor energético[33].

As células solares convencionais de silício convertem a luz em eletricidade, explorando o efeito fotovoltaico que surge da geração de pares elétrons-buracos na junção p-n de semicondutores, quando a referida junção absorve fótons de luz de comprimento de onda adequado. Entretanto, para evitar recombinação antecipada de elétrons e buracos, os semicondutores empregados devem ser de alta pureza e livres de qualquer defeito. Entre os fatores que diminuem a eficiência das *Dye-cells*, está a interação entre o corante e o iodo, por causa da sua rápida recombinação no processo regenerativo[51]. A fabricação deste tipo de célula apresenta inúmeras dificuldades o que encarece seu uso para produção de eletricidade em escala industrial. Atualmente, os mais bem sucedidos são os corantes feitos à base de zinco, com 12 % de eficiência e os de rutênio com 11%[54]. Com os corantes orgânicos, as células solares possuem uma eficiência em torno de 9%[55]. Esse é um processo de conversão que tem como utilização as camadas tais como mostra a Figura 7.

Figura 7: Camadas da célula solar sensibilizada por corante.



Fonte: o próprio.

Quando a luz elétrica atravessa o vidro condutor, ele sensibiliza o corante que irá fornecer elétrons para a camada condutora de TiO_2. Após isso, o elétron se movimentará na direção do eletrólito no processo chamado de Redox, passando para a camada condutora. Têm-se assim um processo regenerativo, cíclico e produtor de corrente elétrica.

O que se espera é obter eletricidade a baixo custo de produção, daí a iniciativa de se trabalhar com materiais orgânicos nas células solares. Atualmente, a eficiência da célula solar de Silício chega a níveis elevados. Percebe-se que há uma grande margem para melhoria e desenvolvimento das estruturas que compõem as células solares e uma quantidade expressiva de publicações nessa área. Estas visam à obtenção de uma camada nanoporosa de TiO_2, corantes sintéticos e orgânicos, eletrólito bem como da camada condutora do vidro[50,56].

2.5.1 Tipos de células solares

As células solares variam de acordo com a estrutura dos átomos do semicondutor. Entre os tipos de células solares, têm-se as células de silício que podem ser monocristalino, policristalino ou amorfo. Elas se diferenciam pela forma de obtenção e o desempenho, sendo a estrutura monocristalina a mais eficiente e aquela que gasta uma maior quantidade energética em seu preparo. Assim também, a célula solar híbrida é aquela que combina o silício cristalino

com o não cristalino chegando a 21% de eficiência. De forma similar, alguns polímeros apresentam grande potencial para substituir os módulos de silício considerando custo e redução de peso[33].

As células de silício monocristalino são referência para a história das células solares. Elas são as mais usadas e comercializadas como conversores diretos de energia solar em eletricidade e a sua tecnologia de fabricação é um processo básico mais muito bem aprimorado. Após a extração do cristal de dióxido de silício, esse material elevado para grandes fornos onde é purificado e solidificado. Usa-se o método Czochralski para crescer e cultivar o cristal, que proporciona uma melhoria na qualidade cristalina, bem como a eliminação de problemas de não transparência e rachaduras[57].

As células de silício policristalino passam por um processo menos rigoroso, o que diminui o seu custo, como também a sua eficiência. Esse silício é composto por grãos de orientações diferentes, existência de imperfeições estruturais como lacunas, fronteira de grãos e falha de planos cristalinos, o que leva esse material a apresentar propriedades tanto de uma estrutura cristalina como de estrutura amorfa. É um material heterogêneo que se diferencia do silício cristalino pela orientação aleatória dos grãos de cristais atômicos de silício e que possui uma estrutura quebradiça, que são denominados de fronteiras de grão[58].

Dentro dos cristais de átomos (grãos) a estrutura é similar à do cristalino, ou seja, com uma coordenação tetragonal de ligações covalentes. Essa é uma estrutura de sistema cúbico de faces centradas, penetradas mutuamente, decaídas ao longo da diagonal do cubo e tendo um parâmetro de comprimento de 0,543 nanômetros[59].

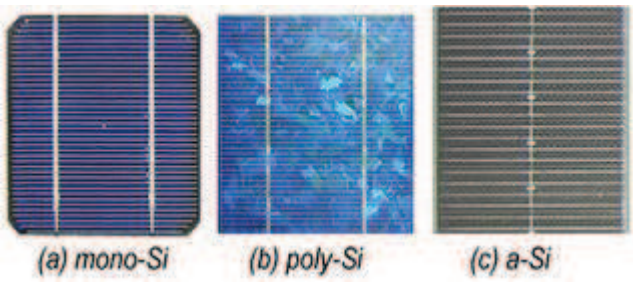
O silício amorfo é constituído de uma forma alotrópica que pode ser depositado a baixas temperaturas em forma de películas finas, sendo a maneira menos dispendiosa para fabricar células solares de silício. Por ser uma tecnologia que demanda menos energia e material, tem-se buscado superar a sua desvantagem de baixa eficiência por desenvolver protótipos com uma maior eficiência energética para os sistemas fotovoltaicos. Este é um material com elevado grau de desordem nas estruturas atômicas e que sofre um processo de degradação mais rápido do que os outros materiais de Silício[60].

Uma vantagem do silício amorfo é o fato de poder ser depositado a baixas temperaturas, em torno de 75ºC, o que permite a sua deposição tanto em vidro como em plástico. Além disso, o silício amorfo é uma forma não cristalina, uma estrutura desordenada que tem 40 vezes mais absorção de luz do que o monocristalino. Depois de ser depositado, ele pode ser dopado da mesma maneira que o silício cristalino formando camadas tipo-p ou de tipo-n por meio de

técnicas de impressão rotativas. Assim também, pode ser deposito em grandes superfícies por meio de deposição química de vapor (CVD) tendo uma alta empregabilidade em dispositivos eletrônicos e células fotovoltaicas, compensando sua baixa eficiência por sua facilidade de deposição[33, 61].

A Figura 8 mostra tecnologias de fabricação de células fotovoltaicas mais utilizadas atualmente.

Figura 8: Células de Silício: (a)monocristalino, (b) policristalino e (c) amorfo.



Fonte: Energia Solar- uma alternativa sustentável[33].

As células de filmes finos com materiais variados têm sido estudadas com o objetivo de diminuir os altos custos de produção, presentes nas células de silício, bem como pelo interesse de elevar a eficiência do processo de conversão da energia solar em eletricidade. Por exemplo, uma forma de semicondutor composto por gálio (Ga) e de arsênio (As) é o arseneto de gálio (GaAs), que tem uma estrutura semelhante ao silício. Em comparação com células solares à base de silício, o GaAs tem eficiência elevada e sua espessura é menor[33].

A Energia para elevar os elétrons da banda de valência para a banda de condução referente ao GaAs é 1,43 eV, o que tem resultado em células com uma eficiência em torno de 30%. Ademais, o arseneto de gálio ainda pode ter sua eficiência aumentada por se juntar com determinados materiais, tais como Al, Na, P e Sb. Embora suas aplicações sejam limitadas por seu alto preço e escassez, ele tem sido utilizado em dispositivos fotovoltaicos espaciais por sua forte resistência a temperatura[33].

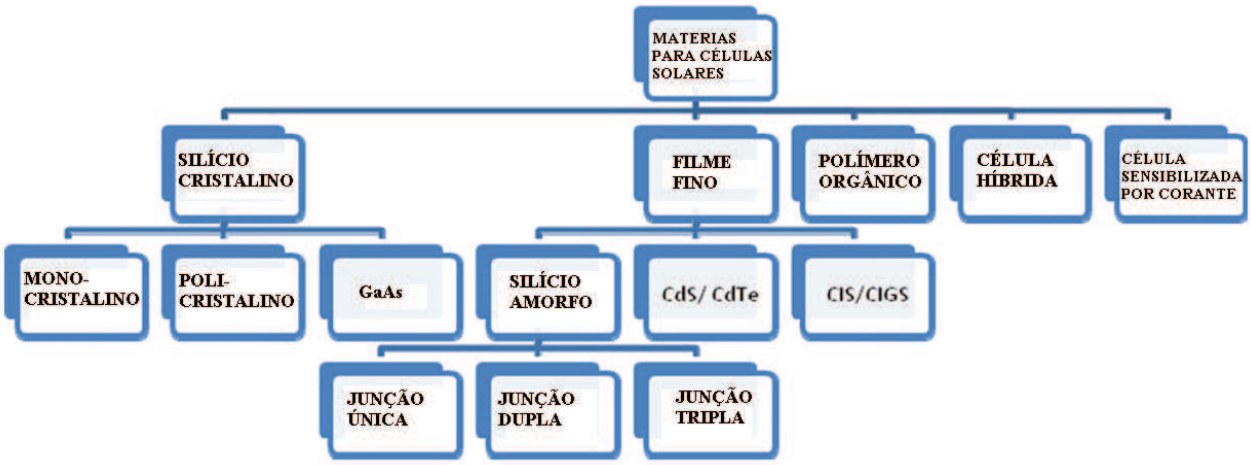
Estudos com o Telureto de Cádmio (CdTe) e o Sulfureto de Cádmio (CdS) tem conseguido produzir células com uma eficiência elevada, em torno de 15%, tendo um *band gap* de 1,45 eV. Assim também, embora possua uma boa taxa absorção de energia solar, esse material enfrenta problemas ambientais por sua alta toxidade. Da mesma forma, as tecnologias

que utilizam cobre, índio e selênio (CIS), ou com o acréscimo de gálio (CIGS), estão em fase de desenvolvimento com uma eficiência girando em torno de 13-20%. Elas possuem um *gap* de 1,68 eV e está sendo estudado a sua degradação ao ar livre[33].

As células orgânicas e os polímeros são tecnologias novas em fase de teste com eficiência baixa entre 4-5%. Testes em polímeros revelaram que suas propriedades mostram grande potencial para que no futuro substitua os módulos fotovoltaicos de silício. Destaca-se a densidade, força, estabilidade e temperatura nesses testes. Da mesma forma, embora as células orgânicas tenham uma baixa tensão de circuito aberto, em torno de 4,0 V, os seus atributos como a flexibilidade mecânica, custo relativo diminuto e facilidade de descarte são atrativos.

A célula solar hibrida é aquela feita com uma junção do silício cristalino com o não cristalino. Devolveram-se essas células adaptando o silício amorfo com o cristalino e foi conseguida uma eficiência de 21%. Assim, é desenvolvido a partir de uma junção de películas finas das camadas de célula solar de silício tendo como base um absorvedor de luz tipo-n[33].

Figura 9: materiais utilizados para células solar.



Fonte: Tyagi, 2013[33].

Um tipo de célula que está ganhando notoriedade por ser um conceito alternativo da junção p-n, são as células solares nanocristalinas sensibilizadas por corante (CSNS), célula fotoquímica ou célula de Grätzel. Diferente das convencionais células de Silício, essas possuem uma separação de tarefas concernente ao transporte de carga e a absorção da luz. Assim, a luz é absorvida por um corante sensibilizador que está aderido a uma camada semicondutora de

TiO_2 (dióxido de titânio). Em suma, há uma grande quantidade de estudos relacionados com essas células e seus componentes[35].

As células solares de silício tem se desenvolvido e aumentado a sua eficiência de forma periódica, muitas vezes anualmente. Por exemplo, a eficiência da célula solar monocristalina de silício tem hoje 28% de eficiência, enquanto que a policristalina possui 19,8%. Ainda mais eficiente as células de multi-junção, tal como o GaAs, possui 40,7% de eficiência em 2010, tendo a perspectiva de se elevar para 45% em poucos anos. Este é o resultado do empilhamento de camadas semicondutoras das células de multi-junção, visto que conseguem absorver partes diferentes do espectro de luz[33].

Percebe-se que a eficiência é um dos parâmetros importantes para caracterizar os materiais da célula solar, assim também, é fundamental para estabelecer a tecnologia de mercado. Esse desempenho também é dependente de fatores locais, tais como temperatura, irradiação e poeira. Dentre esses fatores, a temperatura é o que pode afetar mais o desempenho e devido a esse fato. Assim também, Enquanto que o grau de irradiação está relacionada com a localidade é necessário que a superfície seja limpa frequentemente para manter o desempenho do dispositivo fotovoltaico[33].

Tabela 4: Resumo dos materiais utilizados para as células solares e suas eficiências.

Material usado para Células Solares	**Eficiência (%)**
Monocristalino	28
Policristalino	19,8
GaAs	40,7
Silício Amorfo: junção única	7
Silício Amorfo: junção dupla e tripla	10
CdTe	15
Célula Híbrida	21
CIS	20
Materiais Poliméricos	5
Célula sensibilizada por corante orgânico	5,4

Fonte: próprio.

2.5.2 - As Células de Grätzel

O químico suíço Michel Grätzel, premiado pela invenção de um novo tipo de célula solar, recebendo entre outros, o prêmio Balzan, prêmio de Tecnologia do Milênio e a Medalha Wilhelm Exner. Na politécnica de Lausanne (Suíça), ele desenvolveu na década de 90, um novo tipo de célula solar feita a partir de corantes sensibilizadores de filmes de óxidos nanocristalinos. Essas células de Grätzel, ou *Dye-cell*, produzem uma espécie de fotossíntese artificial, imitando as plantas na capacidade de captar fótons e convertê-los em energia[62].

Há muitas pesquisas acerca dessa tecnologia fotovoltaica. Além de ser semelhante ao processo fotossintético das plantas, essa tecnologia ainda trouxe consigo possibilidades interessantes ao mercado produtor de células solares[62]. Uma dessas vantagens é o uso do TiO_2, um material de fácil obtenção, visto que, aproximadamente 95% do titânio obtido são direcionados para a sua produção. Uma vez que este titânio é o nono elemento mais abundante na terra, sua obtenção é muito acessível, logo, encontram-se muitas aplicações principalmente na indústria cosmética, sendo um constituinte de quase toda marca de protetor solar. Assim também, o TiO_2é uma substância não tóxica que tem revelado ser muito útil na construção de célula solar nanocristalina sensibiliza por corante (CSNS) [63,64].

O TiO_2 é revestido de um corante para aumentar a sua faixa de absorção de luz. Devido às características do TiO_2, ele absorve na faixa espectral que está contida na região do ultravioleta, sendo esta nove vezes menores do que a faixa da luz visível, que é entre 400 e 800 nm. Por isso, cobre-se com um corante que absorva na região visível que irá sensibilizar as partículas nanocristalinas da camada de TiO_2[62].

Na célula de Grätzel, há duas placas de vidro condutor translúcido de óxido de estanho (SnO_2) ou um outro condutor. Além disso, em um dos lados é depositada uma camada com 10-40 μm de espessura por 5-30nm de diâmetro de nanopartículas de TiO_2. Esse vidro é levado ao forno sob uma temperatura de 400ºC tornando-se um semicondutor nanoporoso. Esta camada semicondutora foi coberta por um corante sensibilizador que tem capacidade de injetar elétrons. Por fim, a outra placa de vidro é coberta no lado condutor com uma camada de platina ou grafite que será o lado positivo da célula[64].

A conexão do lado condutor e semicondutor é feita através de um eletrólito líquido não aquoso de acetonitrila, onde existem íons de iodo em solução (CH_3CN/3-metil-2-oxazolidinona (NMO)(peso%50:50)), e em seguida a célula é selada para evitar vazamento do eletrólito.

Quando a CSNS está em operação há conversão de iodeto em triiodeto, dentro do eletrólito de forma regenerativa[64].

O TiO_2 se apresenta na natureza sobre três formas cristalinas nos minerais do grupo dos óxidos. Esse polimorfismo está presente no mineral tetragonal de hábito prismático Rutilo, na Anatase (Anatásio) ou octaedrita e no mineral ortorrômbico Brookita. Por exemplo, a rutila é encontrado em abundância em rochas metamórficas, ocasionalmente ocorre em rochas ígneas. Normalmente, é associado à Titanita, sendo um mineral secundário é composto essencialmente por TiO_2 podendo conter até 10% de impureza[65].

O Anatásio (TiO_2) era um mineral conhecido, até pouco tempo, apenas em termos acadêmicos. Essa situação mudou com a descoberta de importantes ocorrências no Brasil. O Anatásio, também conhecido como octaedrita, é um produto de alteração do rutilo e da Brookita, cristaliza-se no sistema tetragonal, apresenta-se na coloração castanha no estado natural, contém de 98,4 a 99,8% de TiO_2. A produção mundial de concentrado de titânio em 2011 foi de 6,7 Mt, um aumento de 4,7% em relação a 2010, consequência da expansão de 3,9% da economia global no ano de 2011.Os principais depósitos de minério de titânio do mundo estão localizados na Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia e China (ilmenita); Austrália, Itália e África do Sul (rutilo); Brasil (Anatásio)[66].

O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2011. Em um estudo comparativo entre 1988-2000, o Brasil detinha as maiores reservas de anatásio conhecidas no mundo, avaliadas em torno de 440 milhões de toneladas, com teores médios de 17,7% deTiO_2, associado a fosfato, nióbio e terras raras. As reservas estão localizadas nos municípios de Patrocínio e Tabira (MG), e Catalão (GO). Essas áreas desenvolvem trabalhos de pesquisas geológicas e tecnológicas desde 1972[66].

O TiO_2 necessita de luz ultravioleta para criar pares de elétrons-buracos transparente a luz visível e possuir uma banda proibida de energia (BG) de 3,0 eV. Esses elétrons podem ser excitados e introduzidos na banda de condução (BC). Os íons do iodo se juntam ao preencherem os buracos dos pigmentos e são convertidos em triiodeto na superfície do TiO_2. Assim, o processo inverso ocorre no contato positivo quando o elétron é recebido, completando assim o circuito. No ano de 2006 é apontado uma eficiência em torno de 11% para a eficiência dessa célula com o corante (4,9,14-tricarboxila 2, 2'-6,6'terpiridil Ru(II) tritiocianato). Assim também, o eletrólito tem um papel essencial no desempenho da célula, sendo a sua concentração uma razão importante relacionado com a recombinação de cargas[64].

2.5.3 - Separação de Cargas

O fenômeno físico associado a eficiência da CSNS está relacionado com a separação de cargas no corante sensibilizador. Quando a luz atinge a superfície porosa do TiO_2 os elétrons passam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) necessitando de uma energia mínima de 3,0 eV. Visto que, dentre as muitas propriedades físicas da matéria, as propriedades elétricas são estritamente importantes tanto do ponto de vista acadêmico, para o entendimento do comportamento fundamental da matéria, quanto do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento destinado a obtenção e caracterização de novos materiais e para o funcionamento da célula solar. Portanto, há muitos métodos na literatura para mensurar a resistência e resistividade elétrica dos materiais[67].

Para que o elétron ultrapasse os 3,0 eV do semicondutor, é necessário um comprimento de onda máximo igual 415 nm, que corresponde a cor violeta do espectro eletromagnético da luz. No entanto, isso é um desafio visto que corresponde a um comprimento de onda próximo do ultravioleta, sendo este uma fração bem menor, em torno de 5%, comparado com a faixa visível, aproximadamente 45%. Assim, dopa-se o semicondutor com uma substancia em um método de sensibilização que segundo Agnaldo *et al*, "é o processo pelo qual uma impureza é introduzida em uma rede cristalina com a finalidade de melhorar as propriedades fotovoltaicas do semicondutor"[64]. Assim, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na perspectiva de conseguir corantes sensibilizadores com o melhor desempenho possível.

Quando os elétrons são excitados eles saltam para a banda de condução (BC), deixando um buraco no corante que então é preenchido pelos elétrons que estão na solução de Iodo. Consequentemente, O eletrólito é então oxidado do lado da camada semicondutora de TiO_2, ocorrendo a mesma reação no sentido inverso no contra-eletrodo, completando o ciclo regenerativo de oxi-redução no eletrodo. As reações de oxi-redução, também chamadas reações redox, são aquelas nas quais ocorre tanto a oxidação, quanto a redução. A estequiometria dessas reações é tal que, todos os elétrons perdidos na oxidação são ganhos na redução; ou seja, a transferência de elétrons é implícita. As espécies aparecendo nas reações de oxi-redução são chamadas de indutoras ou de oxidantes, conforme elas promovam a redução ou a oxidação [64,68].

A percepção física das interações químicas presentes no interior das CSNS é imprescindível para o aprimoramento do seu desempenho. Assim, há muitos estudos voltados para a descrição por modelos físicos teóricos do movimento cinético dos portadores de carga, neste processo de recombinação eletrolítica[64].

2.5.4 Recombinação de Cargas

Um dos elementos restringente na eficiência em uma CSNS é a recombinação dos portadores de cargas. Visto que isso acontece, tanto na relação de TiO_2 com eletrólito, como no corante sensibilizador com o semicondutor.

Este processo de recombinação ocorre principalmente entre os portadores que estão na superfície nanoporosa de TiO_2 e os íons de tri-iodeto, antes mesmo de esses portadores deixarem o semicondutor. Pode-se também considerar a existência de recombinação de cargas entre os elétrons injetados na BC do TiO_2 com as moléculas do corante oxidadas, no entanto, o tempo que os elétrons de iodo levam para preencher os níveis nas moléculas de corante oxidadas é muito curto, fazendo com que esse tipo de perda seja irrelevante.

Um importante fator que merece destaque no processo de recombinação de cargas é a rugosidade da superfície nanoporosa do TiO_2. Como os elétrons são partículas muito pequenas, durante o processo de oxidação podem ficar aprisionados por um curto intervalo de tempo indefinido, devido ao fenômeno de localização da função de onda. Sendo assim, há duas possibilidades apresentada pelos pesquisadores Agnaldo *et al*, "o elétron pode sair por um circuito externo ou pode ser recombinado (aniquilado) na superfície com íons de I_3^- , havendo neste caso, liberação de calor"[64]. Resumidamente, As células de Grätzel se baseiam na excitação de um corante pela incidência de fótons de luz. O corante excitado fica energeticamente apto a transferir um elétron para a superfície condutora formada pelo óxido de titânio. O elétron flui do eletrodo para o contra-elétrodo através de um circuito externo, criando assim uma corrente elétrica, e encontra o eletrólito sendo absorvido pelo I_3^- que se transforma em $3I^-$. O corante oxidado é então regenerado pelos átomos de Iodo negativamente carregados, completando assim o ciclo. A diferença de potencial criada entre os dois eletrodos gera uma corrente elétrica que pode ser aproveitada para acionar aparelhos elétricos[69].

Comparado com as células convencionais de silício as CSNS apresentam ainda as seguintes vantagens:

a. Permitem a construção de módulos transparentes que possibilitam o seu uso em janelas, fachadas, painéis, iluminação de tetos, automóveis etc.

b. Trabalham usando condições variadas de iluminação devido a sua habilidade de usar corantes que são saturados a baixa energia luminosa;
c. São menos sensíveis ao ângulo de incidência da radiação luminosa a podem usar luz refratada e refletida;
d. São menos sensíveis a nebulosidade;
e. Podem operar em condições variadas de temperatura podendo operar com boa performance em temperaturas acima de 70ºC onde as células convencionais de silício perdem rapidamente a eficiência;
f. São produzidas em instalações simples por processos não poluentes, não exigindo os ambientes especiais e caros requeridos na fabricação das células fotovoltaicas convencionais.

2.6 - Os Componentes da Célula Solar

A célula CSNS é composta de duas placas de vidro recoberto por um substrato condutor transparente. Sobre o lado condutor de uma dessas placas é depositado um filme semicondutor de 10-40 μm de largura, sendo geralmente de TiO_2, que é sensibilizado com corante formando assim o eletrodo negativo. Na outra placa é depositada uma fina camada de platina ou grafite que será o eletrodo positivo ou contra eletrodo. A célula é preenchida com um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto que farão a regeneração do processo, a oxirredução ou redox[33,64].

2.6.1 – O Vidro Condutor

As células solares sensibilizadas por corante são compostas por duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente, ou Óxidos Condutores Transparentes (OCT ou TCO em inglês).

Uma dos elementos químicos mais usados é o dióxido de estanho, que também é conhecido como cassiterita, visto que esta é a sua principal fonte de obtenção. Este se cristaliza num sistema tetragonal de hábito prismático opaco ou translúcido. É um mineral conhecido desde a idade do bronze, a mais de cinco mil anos[64].

O Brasil é o sexto maior produtor de Minério de Estanho, com produção em 2010 de cerca de 12 mil toneladas de Estanho contido. Esse volume representa 4,5% da produção global, que é de 261 mil toneladas. A China é o maior produtor, com 115 mil toneladas. As maiores empresas produtoras no Brasil são Mineração Taboca (66%) e Coopersanta (20%) e outros (14%). O Brasil possui a quarta maior reserva de Estanho contido, ou seja, aproximadamente 11% do total. Suas reservas estão localizadas na região amazônica: Província Mineral do Mapuera (mina do Pitinga), no Amazonas e na Província Estanífera de Rondônia (Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha). As reservas mundiais estão assim distribuídas: Ásia 57%; (China 30,4%; Indonésia 14,3%; Malásia 8,4%); Américas 32%; (Brasil 11%; Peru 13%; Bolívia 8%); Europa 6,6%; Austrália 2,7% e outros países (1,7%). Os principais Estados brasileiros produtores de Estanho são Amazonas e Rondônia, com cerca de 60% e 40%, respectivamente[70].

A demanda interna por Estanho metálico é formada por cinco segmentos mais expressivos: indústria siderúrgica para fabricação de folhas-de-flandres à indústria de embalagens de alimentos e bebidas; indústria de soldas; indústria química; objetos de *pewter* (metal de liga leve); bronze e outros[70].

É um dos óxidos condutores mais interessantes de se trabalhar, pois combina características como condutividade elétrica com transparência na região do visível do espectro eletromagnético, fazendo-o ser aplicável a uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos[80].

2.6.1.1 – Técnicas empregadas no Vidro Condutor

Podem-se preparar esses filmes por várias técnicas como deposição química a vapor (DQV ou CVD em inglês) que é uma técnica de deposição atômica ou molecular que forma uma camada sólida proveniente de uma reação química onde os precursores estão em fase de vapor. Possui algumas variações como CVD-assistido por plasma utilizando energia elétrica ao invés de energia térmica para iniciar a reação. Nesse processo a deposição pode ocorrer em temperaturas muito baixas, que permite a utilização de substratos sensíveis a temperaturas elevadas. Assim também, na técnica *Atomic Layer Deposition* (ALD) os precursores gasosos são introduzidos progressivamente na superfície do substrato. *Chemical meam deposition* (CBE) é uma técnica de CVD de alto-vácuo que utiliza precursores organometálicos voláteis, tal como a técnica Molecular *Beam Epitaxy* (MOMBE). Nesses procedimentos, as reações químicas ocorrem somente no substrato levando a formação de filmes mono cristalinos[81].

A deposição de SnO_2 pode ser feita por diferentes métodos, tais como *sputtering* reativo e spray pirólise[80]. Esta última técnica é considerada como a mais adequada em muitas áreas para a deposição de camadas de TCO, uma vez que exige custos mínimos para ser usada e permite a obtenção de películas com elevada qualidade óptica e eléctrica.

O método de pirólise de pulverização é simples e aplicável a uma grande de experimentos. Além disso, a deposição é vantajosa visto que pode ser efetuada a pressão atmosférica, sem necessidade de vácuo durante a deposição dos filmes finos[80].

A literatura comenta outras técnicas empregadas no desenvolvimento de células solares DSSC e na construção dos filmes finos. Algumas delas são *Spin-coating*[73], deposição metalorgânica, *sputtering*, vaporização, sol-gel[74], *doctor blade*[75], *silk screen*[76], eletroforese[77].

2.6.1.2 – Aplicações do Vidro Condutor de SnO_2

Atualmente o uso da propriedade condutora do SnO_2 é estudado para muitas aplicações na microeletrônica, como por exemplo, junto com uma dopagem de cobalto, no melhoramento de sensores de gás[78]. Da mesma forma, a sua dopagem com Tungstênio (SnO_2:W), tem apresentado bons resultados como alta qualidade condutora. Por conseguinte, essa dopagem exerce uma grande influência na microestrutura e condutividade do SnO_2 com uma transmitância óptica de 80%, ou seja, se destacando por ser um ótimo condutor transparente. Outros dopantes para SnO_2, como Sb, As, Nb, Ta, e F foram extensivamente explorados dos pontos de vista estruturais e práticos[73].

Diferentes propriedades foram observadas dependendo do tempo de deposição dos filmes. As características estruturais das camadas, tais como tamanho do cristal, orientação do crescimento preferencial e mosaicidade, foram estudadas por difração de raios X. Estes resultados foram comparados e correlacionados com os obtidos a partir de medições elétricas, tais como densidade de portadores, mobilidade e a resistividade. São estudados fatores relacionados com o tempo de deposição e a forma dos cristalitos resultando no seu aumento. Este processo é acompanhado por uma diminuição da resistividade[71].

Muitos estudos sobre as propriedades dos filmes finos SnO_2, geralmente dopados, tem apontado uma relação entre as variações das características elétricas e estruturais com a temperatura de deposição e a concentração do dopante. No entanto, são poucos os trabalhos sobre a influência de espessura em seu transporte eletrônico e as propriedades estruturais. Igualmente, alguns estudos salientam as alterações nas suas características morfológicas durante o processo químico de produção, tais como o tamanho de grãos e a rugosidade. Foi observado que o aumento do tempo de deposição influencia diretamente a formação da estrutura cristalina e repercute positivamente sobre condutividade[72,97].

Os filmes finos são uma tecnologia que trabalha com uma espessura em torno de 35-260 nm. A principal vantagem é o baixo custo para a produção do filme fino, que é uma liga de alguns milímetros de espessura. Essa camada pode ser coberta por uma liga de compostos depositados, sendo esta a técnica chamada eletrodeposição[33].

Tecnologia de película fina também tem uma boa quota de mercado na produção de PV. Grandes empresas da área de energia solar tem construído módulos fotovoltaicos por todo o mundo. Relatórios com base na produção em 2011 têm mostrado um aumento na quota do mercado mundial de empresas produtoras de células solares. Assim também, três materiais que

tenham sido dada muita atenção em tecnologia de filme fino de silício amorfo são, o CDS / CdTe e CIS, mas os pesquisadores estão se esforçando para melhorar a eficiência. No entanto, todos estes materiais têm um impacto negativo sobre o ambiente. Outra solução para a tecnologia de película fina foi realizada por pesquisadores usando polímero orgânico ou como um material de célula solar. Materiais poliméricos têm muitas vantagens, como baixo custo, peso leve e benéfico ao meio ambiente. O único problema é que tem uma eficiência muito baixa em comparação com outros materiais, com apenas 4-5%[33].

2.6.2 – Camada de Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 se apresenta na natureza sobre três formas cristalinas nos minerais do grupo dos óxidos. Esse polimorfismo está presente no mineral tetragonal de hábito prismático Rutilo, na Anatase (Anatásio) ou octaedrita e no mineral ortorrômbico Brookita. Por exemplo, a Rutila é encontrado em abundância em rochas metamórficas, ocasionalmente ocorre em rochas ígneas. Normalmente, é associado a Titanita, sendo um mineral secundário é composto essencialmente por TiO_2 podendo conter até 10% de impureza[65].

O Anatásio (TiO_2) era um mineral conhecido, até pouco tempo, apenas em termos acadêmicos. Essa situação mudou com a descoberta de importantes ocorrências no Brasil. O Anatásio, também conhecido como octaedrita, é um produto de alteração do rutilo e da Brookita, cristaliza-se no sistema tetragonal, apresenta-se na coloração castanha no estado natural, contém de 98,4 a 99,8% de TiO_2. A produção mundial de concentrado de titânio em 2011 foi de 6,7 Mt, um aumento de 4,7% em relação a 2010, consequência da expansão de 3,9% da economia global no ano de 2011. Os principais depósitos de minério de titânio do mundo estão localizados na Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia e China (ilmenita); Austrália, Itália e África do Sul (rutilo); Brasil (anatásio)[66].

O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2011. Em um estudo comparativo entre 1988-2000, o Brasil detinha as maiores reservas de anatásio conhecidas no mundo, avaliadas em torno de 440 milhões de toneladas, com teores médios de 17,7% de TiO_2, associado a fosfato, nióbio e terras raras. As reservas estão localizadas nos municípios de Patrocínio e Tabira (MG), e Catalão (GO). Essas áreas desenvolvem trabalhos de pesquisas geológicas e tecnológicas desde 1972[66].

Embora o titânio metálico não seja encontrado livre na natureza, ele é o nono elemento químico mais abundante na Terra, estando presente na maioria das rochas ígneas e sedimentares

provenientes do intemperismo rochoso. Dentre os seus compostos, 95% é o dióxido de titânio, que é na sua maioria empregada na produção de tintas, papel, pasta de dente, plásticos, etc. nós últimos cinco anos a produção nacional atingiu 5% a.a. Assim também, uma projeção para 2030 aponta que um consumo por habitante de 0,69 e 1,73 kg/pessoa no Brasil, e nas sociedades mais industrializadas esse valor sendo em torno de 5 kg/pessoa[79].

O titânio foi descoberto em 1791, pelo reverendo inglês William Gregor e sua denominação original faz referência aos titãs, os primeiros filhos da Terra, segundo a mitologia Grega. É um elemento litófilo e apresenta forte afinidade ao oxigênio. É forte como o ferro, porém 45% mais leve. Tendo assim grande aplicação industrial, principalmente na indústria aeronáutica e militar. Também bijuteria, relógio, raquete de Tênis, laptops, bicicletas, óculos, etc[79].

O Brasil é detentor da maior jazida de Anastásio e é o detentor da quinta maior reserva mundial de ilmenita. Tendo a empresa *Millennium Inorganic Chemicals* do Brasil S/A como a principal produtora de concentradores de titânio e de dióxido de titânio no país. Assim também, por não ser tóxico, substituiu o pigmento branco à base de chumbo, usado para fazer tintas [79].

Dentre algumas melhorias que representaram aumentos significativos na eficiência das DSSCs, estão na superfície porosa do dióxido de titânio, na absorção cada vez mais eficiente das moléculas de corante e a rapidez do transporte de elétrons entre material do filme, eletrólito, contra eletrodo na DSSC[80].

As técnicas de fabricação dos filmes de TiO_2 para células solares sensibilizadas por corante possibilitaram uma eficiência de conversão em torno de 10% de luz solar para energia elétrica. Com uma película anti-refletora, aumentou-se para 94% a eficiência de captação dos comprimentos de onda e estudou-se a variação da espessura da camada no desempenho da célula solar[33].

Figura 10: aplicação de Dióxido de Titânio para células solares

Fonte: Próprio

2.6.3 – Eletrólito

O eletrólito (do grego *elektron-lutos*, ou seja, decomposto por ação elétrica) é um componente essencial das DSSC e funciona como portadores e coletores de carga de elétron sem um pólo e o transportador dos elétrons de volta para o corante. Em termos de eficiência da célula, o mais popularmente usado eletrólito é o iodeto / triiodeto em um par redox de matriz orgânica, geralmente acetonitrilo[82].

Existem algumas propriedades intrínsecas desejáveis que são inerentes de um líquido eletrolítico afetando significativamente a durabilidade ao longo prazo e a estabilidade operacional. Por exemplo, não só a fuga de solvente orgânico tóxico causará a contaminação do ambiente, mas também a evaporação de íons de iodos voláteis irão aumentar a resistência interna global reduzindo a concentração dos transportadores de carga. Para superar essas desvantagens, alguns estudos foram realizados para desenvolver eletrólitos não tradicionais, como por exemplo, eletrólitos de líquidos iônicos em estado semi-sólido e eletrólitos em estado sólido[82].

O eletrólito líquido mais comumente utilizado, ou seja, iodeto / triiodeto (I^- / I_3^-), Funciona bem, principalmente devido ao seu as características do seu processo químico. A injeção de elétrons para a banda de condução doTiO_2 ocorre no intervalo de tempo de femptossegundos (fs) (10^{-15}, ou seja, um milionésimo de um bilionésimo de segundo), que é muito mais rápido que a recombinação de elétrons com I_3^-, e o corante oxidado reage preferencialmente com o I^- do que com a combinação de injeção dos elétrons[82].

No eletrólito, o I_3^- difunde-se para o catodo afim de colher elétrons e, por sua vez produzir I^-. O coeficiente de difusão dos íons I_3^- no TiO_2 poroso é cerca de 7,6 a 10^{-6} cm^2 /s. Uma questão importante a ser considerado quando se utiliza o I^- / I_3^- par redox é a sua concentração. A baixa concentração de iodo, é difícil manter a condutividade de eletrólito suficiente e rápida reação redox. Por outro lado, quando a concentração de iodo é alta, a recombinação de elétrons no TiO_2 Interface diminui o desempenho de DSSCs e, entretanto, a taxa de absorção de luz pelo par redox é aumentada[82].

Estudos desenvolvem alternativas para o eletrólito líquido, visando obter uma melhor estabilidade mecânica e a simplificação dos processos de fabrico. A idéia é substitui o eletrólito líquido para eliminar a evaporação e a fuga de eletrólito líquido. Assim, a melhor alternativa como par redox até à data parece ser os complexos polipiridínicos de cobalto, devido à sua fraca

absorção da luz visível, maior potencial redox e menos corrosivo para com condutores metálicos[82].

Em teoria, a tensão máxima gerada em DSSCs é determinada pela diferença entre o nível de Fermi do TiO_2 e o potencial redox do eletrólito, de cerca de 0,7 V, no âmbito das condições solares de iluminação. A tensão de circuito aberto (V_{oc}) pode ser determinada por um processo de recombinação que depende diretamente do eletrólito. Alguns estudos mostram que a recombinação pode ser suprimida pela introdução de aditivos ao eletrólito. Esses aditivos podem melhorar a eficiência e estabilidade, embora eles não participem nos processos fundamentais fotoeletroquímicos[82].

2.6.4 **Contra Eletrodo**

O contra eletrodo (CE) desempenha funções importantes numa CSNS. Tanto por regenerar o eletrólito que perdeu elétrons, como também, por iniciar a corrente de recombinação que ocorre no sentido contrário ao convencional (na presença de luz), quando existe uma diferença de potencial[64]. Um DSSC típico consiste numa estrutura do tipo sanduíche onde dois vidros condutores revestidos com óxido de estanho (FTO) dopado com flúor, geralmente. Assim também, o contra eletrodo é revestido por uma camada de platina (Pt) para catalisar o eletrólito, tanto na redução, como para minimizar a perda de tensão devido à carga de transferência[83].

A platina é comumente usada como catalisador, porque é mais estável durante a exposição ao eletrólito que outros materiais, tais como grafite[84]e polímeros condutores[85]. Os CE´s de platina são geralmente preparados por pulverização catódica[86], a decomposição térmica e deposição eletroquímica[87] e na prática, a pulverização catódica é a técnica mais comum, devido à boa estabilidade e realização. Como uma técnica de processamento econômico e versátil, a deposição eletroquímica é uma alternativa viável. De fato, os filmes preparados por eletrodeposição pulsante (EP) apresentam várias vantagens, tais como uma boa regularidade, espessura controlada, e a produção em grande escala.

Entre os diversos materiais para a produção da camada catalisadora no CE, os materiais à base de carbono[88] e polímeros condutores são eficazes na DSSCs[89]. No entanto, a incompatibilidade de materiais à base de carbono com processamento microeletrônico tem dificultado a integração monolítica baseada em Si DSSCs microfabricados. Recentemente, as células fotovoltaicas baseados em nanofios de silício (SiNWs) surgiram como um candidato

econômico para captação de energia solar. Nanofios de silício oferecem vários benefícios de desempenho e de fabricação que pode afetar futuras aplicações fotovoltaicas e SiNWs também são promissores materiais de substrato para a incorporação de Pt para aumentar a atividade catalítica[87].

Um grande impasse relativo ao uso da PT é a grande parcela que é depositada dentro do filme e não toma parte no processo catalítico. Durante o processo essa camada sofre uma decomposição térmica produzindo assim, um eletrodo platinado com uma baixa concentração de Pt. Assim, mesmo tendo um bom desempenho e estabilidade mecânica, a alta temperatura é necessária e materiais são desperdiçados durante a deposição[87].

2.6.5 Os Corantes Sensibilizadores

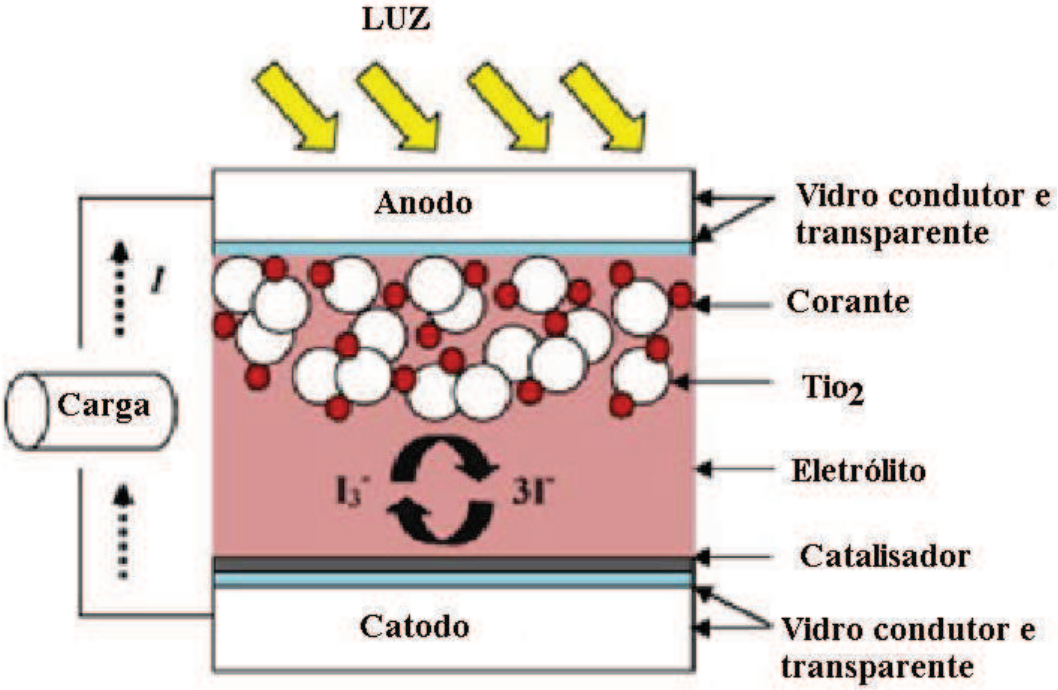
Uma característica atrativa de DSSCs são suas analogias com o processo de fotossíntese. Em ambos os casos, a luz recebida é absorvida por um corante orgânico e elétrons são produzidos, resultando na produção de portadores de carga positivos e negativos[90]. Acredita-se que um dos principais fatores da eficiência da célula está relacionado com os corantes, tanto por sua eficácia em sensibilizar elétrons como a sua injeção eficiente na camada de TiO_2. Isso porque o corante sensibilizador precisa ter propriedades óticas específicas, como por exemplo, absorver luz na faixa do visível do espectro eletromagnético[91].

As DSSC´s tal como a fotossíntese natural, usam corantes orgânicas tais como as antocianinas. Na célula solar um filme de dióxido de titânio mesoscópico substituia nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADP+), e dióxido de carbono substitui o aceitador de elétrons, assim também, o Iodeto e triodeto (I^-, I_3^-) substitui a água e o oxigênio no processo fotossintetizador relativo ao produto de oxidação natural[90].

A forma de ligação do corante com o filme de TiO_2 é também muito importante, podendo determinar a eficiência da célula. Entre outras coisas, os corantes fazem com que os óxidos absorvam diversos comprimentos de onda de luz, incluindo as difusas, possibilitando uma eficiência muito alta, teoricamente. Acredita-se que com mais pesquisas relacionadas com o desenvolvimento dessas células orgânicas, possa-se conseguir competir com as células de silício primando pela relação custo/benefício[30].

O funcionamento de uma célula solar sensibilizada por corante orgânico pode ser ilustrado pela Figura 11:

Figura 11: Funcionamento da célula solar sensibilizada por corante



Fonte: próprio.

Diversos trabalhos têm mostrado a viabilidade da substituição dos corantes orgânicos no lugar de corantes sintéticos feitos com base em complexos metálicos, tendo como uma vantagem a alta absorção na região do visível e a capacidade de atuar como sensibilizadores eficientes[92].

Entre algumas vantagens das DSSCs em relação às células solares convencionais de silício, pode-se destacar: utilização, na sua fabricação, de materiais simples e disponíveis no mercado, como também a utilização de plantas nativas da região Nordeste do Brasil, além de trabalharem usando condições variadas de iluminação devido a sua habilidade de usar corantes que necessitam de baixa energia luminosa e menos sensíveis a nebulosidade e ao ângulo de incidência da radiação luminosa. Além disso, percebe-se que esta característica possibilita o uso da luz refratada e refletida para uma maior usabilidade.

As células fotossensibilizadas por corantes orgânicos possuem a capacidade de converter energia solar em elétrica em condições variadas de temperatura podendo operar com bom desempenho em temperaturas acima de 70ºC, diferentemente das células convencionais de silício, que perdem rapidamente a sua eficiência e estabilidade a essa temperatura. Igualmente, outra vantagem importante é que são produzidas em instalações simples por processos não poluentes, não exigindo os ambientes especiais e caros requeridos na fabricação e purificação do silício para as células fotovoltaicas convencionais.

Têm-se muitos estudos relacionados a utilização de materiais orgânicos como corantes para células solares. Esses materiais são empregados com a finalidade de sensibilizar o semicondutor de dióxido de titânio, visto que com isso, podem apresentar a capacidade de converter a energia solar em elétrica[93]. Além disso, há um grande número de sensibilizadores derivados da clorofila e de diversos extratos naturais como fontes de antocianinas, que atuam como sensibilizadores ao se adsorverem à superfície do óxido semicondutor, absorvendo luz e promovendo a fotoexcitação[16].

A sensibilização de semicondutores com alto *band gap* usando pigmentos naturais é geralmente atribuída à presença de antocianinas. Grupos hidroxila e carbonila presentes na molécula de antocianina podem ligar-se à superfície de um filme poroso de TiO_2. Isso faz com que haja transferência de elétrons da molécula de antocianina para a banda de condução do TiO_2.

2.6.5.1 – As Antocianinas

A Antocianina ou Antociano é um termo empregado originalmente para descrever os pigmentos azuis de *Centaurea Cyanus L*, sendo um dos mais importantes grupos de pigmentos de plantas solúveis em água, ao lado de betaínas (hidrossolúveis também) e dos carotenos (geralmente hidrofóbicos). Ademais, as antocianinas são distribuídas em diversas famílias e vegetais, sendo em grande parte responsáveis pelas cores laranja, rosa, escarlate, vermelho, violeta e azul das pétalas de flores e frutos de vegetais superiores. Assim também, são encontrados em outros órgãos de plantas como as raízes e folhas[94].

Pigmentos antociânicos são responsáveis pela cor vermelha de sucos de frutas, de vinhos e doces de confeitaria. São considerados como aditivos eficazes e seguros na indústria alimentar, não sendo empregados em grande escala em razão de sua instabilidade decorrente de diferentes fatores físicos (como a luz e pH, por exemplo), dificuldades de purificação e síntese, e as possíveis reações com o dióxido de enxofre, muito empregado como conservantes de alimentos. Também possuem aplicações em produtos farmacológicos relativos às suas atividades anti-inflamatórias e antiedematogênicas[94].

Uma das mais importantes funções dos antocianos é agir atraindo insetos e pássaros, com o objetivo de polinizar e dispersar as sementes, sendo assim de grande interação entre as plantas e animais. Também são responsáveis por atividades do crescimento de larvas e de alguns insetos[94].

Fatores físico-químicos como pH, solvente, temperatura, concentração e copigmento podem influenciar na estabilidade das antocianinas presentes em corantes naturais levando a uma maior durabilidade e eficiência do corante como sensibilizador natural da célula fotovoltaica. A aplicação de corantes naturais em células solares representa um avanço na área de energia fotovoltaica. Esses corantes possuem flavonoides que são portadores de antocianinas, são solúveis em água e álcool etílico e absorvem na região do espectro de luz visível no intervalo correspondente a aproximadamente 2% da faixa de absorção do comprimento de onda da radiação solar[95].

A utilização de corantes com alta concentração de antocianinas é relevante, pois sob certas condições, liberam elétrons com facilidade pela absorção de fótons, principalmente oriundos da radiação solar. Estes compostos naturais atribuem um baixo custo de produção as células solares, visto que podem ser facilmente obtidos por processos extrativos convencionais.

As antocianinas presentes no extrato das plantas podem ser observados por meio da mudança de cor ao acidular e alcalizar porções dos extratos com uma variação de pH sendo entre 2,5 a 5,5. Por exemplo, pode-se acidular uma amostra com pH 3, alcalizar outro com pH 8,5 e um terceiro a pH 11. Assim, o aparecimento de cores diversas indica a presença de vários constituintes, de acordo com a Tabela seguinte:

Tabela 5: Cores indicativas dos constituintes em diferentes meios

Constituintes	Cor do meio		
	Ácido(3)	Alcalino(8,5)	Alcalino(11)
Antocianinas e Antocianidinas	Vermelho	Lilás	Azul-púrpura
Flavonas, Flavonóis e Xantonas	---	---	Amarela
Chaconas e Auronas	Vermelha	---	Vermelho púrpura
Flavonóis	---	---	Vermelho Laranja

Fonte: próprio

A cromatografia é um processo de análise imediata por migração diferencial dos componentes de uma mistura. Esse método destaca-se por obter resultados satisfatórios por possuir uma ampla variedade de técnicas.

As antocianinas presentes nos corantes naturais podem ser detectadas com a cromatografia em papel (CP), porém para a identificação de antocianinas individuais que exige

a necessidade de purificação, melhor separação e isolamento das antocianinas, a cromatografia em camada delgada (CCD) pode ser uma alternativa, pois fases estacionárias diferentes podem ser empregadas, possibilitando diferentes mecanismos de separação. A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com fase reversa é a técnica atualmente mais utilizada para separação de antocianinas. Esta técnica possibilita simultaneamente separar, identificar e quantificar pigmentos antociânicos sem requerer purificação excessiva dos extratos.

Os espectros de absorção de antocianinas na região de UV-Vis são muito importantes na caracterização estrutural. A espectroscopia é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético e é uma metodologia bastante útil na identificação de compostos orgânicos.

2.7 Caracterização elétrica

A caracterização elétrica da célula solar segue um modelo de circuito elétrico. Ela aparece no circuito elétrico no lugar de uma fonte geradora de *Fem* (Força eletromotriz) estando em paralelo com um diodo, onde surge uma corrente de diodo, corrente de escuro ou corrente de recombinação. Esta é oriunda da resistência natural a passagem de cargas e é proporcional a tensão aplicada que surge ao acoplar a célula solar a uma carga elétrica. Assim, temos que a corrente que há nas extremidades da conexão é o resultado da subtração dessas duas correntes: a corrente fotogerada (I_f) e a corrente de recombinação ou equação de diodo (I_d). De modo que, para um caso ideal tem-se a expressão:

$$I = I_f - I_d \qquad (1)$$

Esta é a equação fundamental da célula solar para determinar a relação entre as correntes elétricas que aparecem no circuito. De forma similar, pode-se representar uma célula solar por um circuito com um diodo, um gerador de corrente e mais duas resistências. Visto que o diodo nesse circuito é um elemento não linear, tem-se a presença de uma corrente de saturação de recombinação (I_d)e de um fator de idealidade (F_i) do diodo, que depende da fabricação do diodo quanto ao tipo de material e a dopagem entre outras características. Teoricamente, tem-se a

relação do diodo com a corrente elétrica em função da tensão aplicada de acordo com a equação de Ebers-Moll[99]:

$$I_d = I_s \cdot [\exp (V / F_i \cdot V_t) - 1] \qquad (2)$$

Onde tem-se I_d como corrente que passa no diodo, I_s como uma pequena corrente, que aparece na polarização reversa, F_i é o chamado fator de idealidade e V_t é uma variável que depende da temperatura dada por :

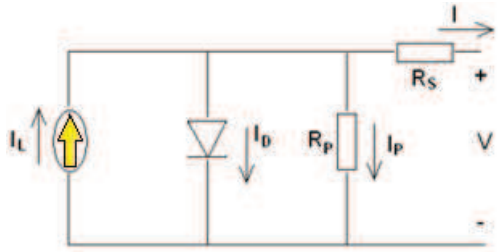
$$Vt = \frac{kT}{q} = \frac{1{,}38\ x\ 10^{-23}}{1{,}60\ x\ 10^{-19}} T \qquad (3)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, q é a carga do elétron e T é a temperatura absoluta (em Kelvin). Toma-se os testes na temperatura ambiente, tem-se 27ºC = 300,15 K . Assim, o valor de V_t= 25,87 mV (~26 mV) . Assim, pode-se substituir a equação 2 na equação 1 para corrente da célula fotovoltaica:

$$I = I_f - I_s \cdot [\exp (V / F_i \cdot V_t) - 1] \qquad (4)$$

Então, como o comportamento elétrico mais realístico da célula solar deve levar em conta as resistências internas e nas suas conexões, tem-se um modelo assim:

Figura 12: Circuito característico da célula solar



Fonte: próprio

Onde Rs e Rp são as resistências do circuito e Ip é a corrente de fuga pelas bordas da célula e decorrente das imperfeições do material. Essas microfissuras podem gerar uma corrente que se relaciona com todo o circuito conforme a expressão:

$$Ip = \frac{V+IRs}{Rp} \tag{5}$$

De modo que se for acrescido esse valor de corrente de fuga na equação do circuito resultará em:

$$I = \mathrm{IL} - I0\left\{exp\frac{e(V+I\mathrm{Rs})}{mk\mathrm{Tcel}} - 1\right\} - \frac{V+IRs}{\mathrm{Rp}} \tag{6}$$

De uma análise teórica sobre o circuito, pode-se prever duas situações: a condição de curto circuito e a condição de circuito aberto, conforme expresso na tabela 6:

Tabela 6 : as condições, as características e a modelagem matemática para a célula solar

Condição	Característica	Modelagem Matemática
Curto-circuito	V=0, toda corrente passa através da carga externa. A corrente do dispositivo é a própria corrente fotogerada.	$I=I_f$
Circuito aberto	I=0, toda a corrente elétrica gerada pela luz passa através do diodo.	$V_{oc} = \frac{kT}{e}\ln[\left(\frac{If}{I0}\right) + 1\ ]$

A literatura relata que nos estudos de células solares, outras duas propriedades que devem ser levados em conta são a irradiação e a temperatura. Sob a temperatura constante e diferentes condições de iluminação (potencia), pode-se observar um aumento na corrente de curto-circuito à medida que a intensidade da radiação solar incidente aumenta.

2.7.1 A eficiência da Célula solar fotovoltaica

As principais características elétricas de uma célula solar podem ser obtidas através da análise da curva corrente versus tensão (curva I x V). Esta curva caracteriza a célula solar, porque com ela é possível obter os principais parâmetros que determinam sua capacidade e seus atributos. A potência máxima P_{max} produzida pelo dispositivo é alcançada quando a resistência externa se iguala a interna da célula solar, logo, o produto I x V é máximo. Assim, tem-se a equação da potência máxima:

$$P_{max.} = I_{max} \cdot V_{max.} \tag{7}$$

A Potência máxima P_{max} representa a área do maior retângulo inscrito na curva:

O fator de forma (FF) é a grandeza que expressa o quanto a curva característica se aproxima de um retângulo no diagrama I x V, e é encontrado pela razão entre a máxima potência de saída e o produto $V_{ca} \cdot I_{cc}$, assim:

$$FF = \frac{Pmax.}{Vca\ .\ Icc} = \frac{Vmax\ .\ Imax}{Vca\ .\ Icc} \tag{8}$$

E conhecendo essas grandezas e a potência de luz incidente sobre a célula P_{inc} pode-se calcular também a eficiência de conversão da célula solar:

$$E_f = \frac{Pmax}{Pinc} = \frac{FF.Vca.Icc}{Pinc} \tag{9}$$

3 METODOLOGIA

3.1 Considerações Gerais

Neste trabalho foram estudadas as seguintes espécies de vegetais: a *Sida Cordifolia, Allamanda cathártica, Cobaea scandens*, a *Catharanthus roseus* e a *Torenia fournieri*, conhecidas informalmente por malva branca, alamanda-de-flor-grande, sino de catedral, boa noite e torênia, respectivamente. A Tabela 7 apresenta informações sobre o nome popular, a família e a origem.

Tabela 7: Informações gerais sobre as plantas utilizadas para produzir corantes para as células

Fotos	Informações Gerais
	Nome Científico: *Sida cordifolia* Nome Popular: malva, malva branca e vassourinha-alegre, no Brasil; bala e kangi, na Índia; ren, na Arábia; shirobana-gojikwa, no Japão. Família: Malvaceae. Origem: Brasil.
	Nome Científico: *Catharanthus roseus* Nome Popular: vinca, boa-noite, bom-dia, Maria-sem-vergonha, Vinca-de-gato, Vinca-de-madagascar. Família: Apocynaceae Origem: Cosmopolita nos trópicos.

Nome Científico: *Torenia fournieri*

Nome Popular: torênia, amor-perfeito-de-verão.

Família: Scrophulariaceae.

Origem: Ásia

Nome Científico: *Allamanda cathartica*

Nome Popular: alamanda-de-Flor-grande, camendará, cipó-de-leite.

Família: Apocynaceae

Origem: Nativa do Brasil da região da região costeira do norte, nordeste e leste do país, cultivada no mundo inteiro.

Nome Científico: *Cobaea scandens*.

Nome Popular: Sino de Catedral.

Família: Polemoniaceae

Origem: México

Fonte: Próprio

A escolha dessas espécies se deve ao de fato de não haver literatura sobre corante feito com elas para células solares. Também, correspondem as características propostas: facilidade de obtenção, colhidas na região do nordeste brasileiro e possuírem coloração diversificada para observar a interação do grau de coloração com o desempenho da célula.

A coleta de plantas colhidas na região contou com a participação da bolsista Teresa Alencar do Herbário Prisco Bezerra-EAC, pertencente ao Departamento de Biologia no Campus do Pici - UFC. Ele possui uma coleção botânica credenciada com um acervo de 49.000 exsicatas (amostras de plantas) e um processo de coleta e arborização das amostras segundo o procedimento do herbário. A identificação das espécies também contou com a participação do projeto "Farmácia Viva", onde amostras foram colhidas e identificadas no Horto de plantas medicinais da UFC.

3.2 Montagem do Dispositivo

O procedimento idêntico na produção dos protótipos para os testes nas células solares é um fator importante para fazer os comparativos entre os corantes. Essas descrições e análises dos protótipos, montagens e resultados experimentais dos componentes da célula fotovoltaica, entre eles o vidro condutor, o corante, eletrólito e a camada de TiO_2, foram produzidos no Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis (LAFFER), da universidade Federal do Ceará-UFC. Os componentes foram caracterizados por medidas de espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis), medidas de Difração de raio- X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas elétricas das células.

Foi estudado a influência dos flavonoides na sensibilização dos corantes naturais por meio de um protótipo de célula fotovoltaicas, com vidros condutores em um eletrólito regenerativo e um contra eletrodo adequado.

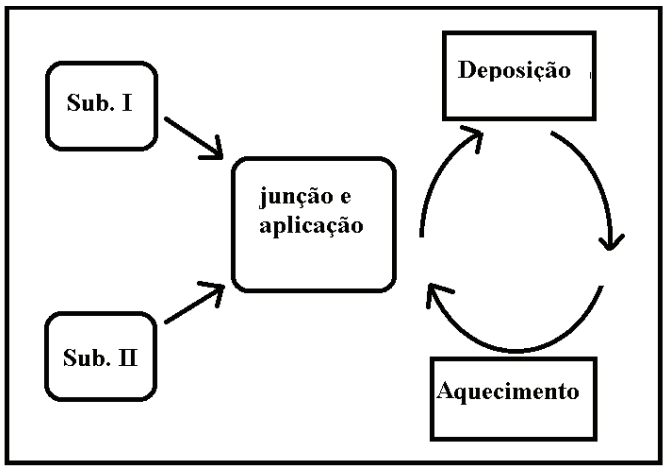
3.2.1 Montagem do Vidro condutor:

O vidro foi desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos e Energias Renováveis (LAFFER), na Universidade Federal do Ceará. A técnica adotada para a aplicação de películas finas utilizando uma solução percussora é conhecida por spray pirólise, que é muito usada na

indústria do vidro e de células solares. Essa técnica consiste na pulverização de uma substância precursora em uma superfície aquecida. Buscou-se aprimorar o processo base de desenvolvimento dos vidros condutores, com o objetivo de melhorar a condutividade e transparência[96].

Os vidros condutores que foram usados são lentes comerciais com dimensões 2,6 x 7,6 cm, (largura x comprimento) com depósitos de um filme de SnO_2:F produzidos por spray pirólise (estes filmes apresentaram uma resistência de 8-12 Ω/□). O vidro condutor é obtido através da solução final que é a junção de duas outras, conforme o diagrama da Figura 13.

Figura 13: Diagrama do Processo de Spray Pirólise



Autor: Próprio

A primeira substancia (Sub. I) é constituído de cloreto de estanho II e ácido clorídrico concentrado. Esta é preparada na proporção 1:2,5 $SnCl_2$/HCl (m/v), 10 g de $SnCl_2.2H_2O$ e 25 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl e $SnCl_2$ da Vetec). Esta passa então por um processo de diluição em um agitador magnético aquecido por 30 minutos a 150ºC e rotação de 4 rpm. Este procedimento é feito no interior da capela de exaustão, devido a presença de vapores tóxicos, tal como do próprio HCl. A finalidade é obter uma solução transparente e incolor para a aplicação.

A segunda substancia (Sub. II) contêm 1,65 g de fluoreto de amônio (NH_4F marca Vetec) e 25 ml de água, que então serão misturadas com o auxílio de um agitador magnético. Depois, a solução final é borrifada sobre o substrato aquecido durante 120 minutos em um processo de deposição e aquecimento, conforme o diagrama da figura 13..

Observou-se que a temperatura e a solução precursora são variáveis importantes no processo de pulverização e estão relacionadas com a obtenção de características elétricas no vidro. Durante esse processo foi utilizado um forno Mufla (F-1800) a temperatura de 600ºC para o aquecimento do substrato. O processo de deposição é cíclico, variando entre o tempo de deposição

que é cerca de 4s cada aplicação e o tempo de aquecimento (2 minutos após o forno estabilizar em 600ºC). Ver Figura 14.

Figura 14: Forno Mufla 1800

Fonte: próprio

A deposição da solução precursora ocorre a uma distância de aproximadamente 54 cm, em um tempo total de 120 minutos. O desafio encontrado foi conseguir um maior prolongamento do processo sem danificar o vidro utilizado. Após cada etapa, este vidro é recolocado no forno a 600 °C por 2 min. Esse procedimento foi realizado segundo as Tabelas 8, 9 e 10, produzindo resistências diferenciadas sobre as mesmas condições. Isso mostra que a quantidade de repetições é uma variável determinante na aplicação por spray pirólise. Vê-se a primeira série de aplicações na Tabela 8.

Tabela 8: Primeiras aplicações do processo de Spray pirolise.

Série	Repetições
1	3
3	5
5	7
7	9
9	11

Fonte: próprio

As primeiras aplicações relaciona a série com os número ímpares, consegue-se vidros com resistências em torno de 31 Ohm. Outros testes, relacionados com os números pares, atribuíam um valor de 24 Ohm aos vidros condutores.

Tabela 9: Segunda forma de aplicações do processo de Spray pirolise.

Série	Repetições
2	4
4	6
6	8
8	10

Fonte: Próprio

Foi observada uma relação entre a distância da pistola pulverizadora com a área atingida no vidro e a angulação sobre o qual o vidro é pulverizado que influi diretamente no desempenho e transmitância do vidro. A temperatura da substancia borrifada necessita ser maior que a temperatura do ambiente e próxima à temperatura do substrato. Da mesma forma, o prolongamento do processo também é fundamental para a condutividade final da superfície. Além disso, procurou-se aprimorar o processo por juntar as duas séries, o que possibilitou vidros com 11 Ohms no mesmo nível de transmitância, sendo este o modelo de aplicação usado nos vidros dos protótipos para os testes dos corantes orgânicos.

Tabela 10: Forma aprimorada de aplicações do processo de Spray pirolise.

Série	Repetições
1	3
2	4
3	5
4	6
5	7
6	8
7	9
8	10
9	11

Fonte: Próprio

3.2.2 Montagem da camada de TiO_2:

Sobre o vidro condutor é depositada uma camada de dióxido de titânio (TiO_2). A camada é obtida dissolvendo 0,15g de pó de TiO_2 (Vetec) em 18 ml de ácido acético comercial e 15 ml de Triton X. A solução é preparada até que a mistura fique uma pasta que então será depositada em um vidro condutor e depois aquecida gradativamente. Primeiro por 10 min numa pistola de calor (Bosch) a 80ºC, depois 15 min a 200ºC no aquecedor (Fisatom) e por fim, 30 minutos a uma temperatura de 400ºC em um forno Mufla (F-1800).

3.2.3 Montagem do Eletrólito:

O eletrólito foi uma solução de iodo/triiodeto para o ciclo regenerativo intracelular. É um par redox que é adequado para a regeneração celular. Foram preparados para 10 ml de iodo/triiodeto misturando 0,127 g de Iodo (Vetec) com 1,66 g de Iodeto de Potássio (Vetec) e Etileno Glicol (Vetec) 25 ml como solvente. Depois a mistura é aquecida com agitação magnética até ser totalmente dissolvida.

3.2.4 Montagem do contra eletrodo:

Sobre a superfície de um dos vidros condutores, deposita-se uma camada condutora feita com 20g de grafite em pó, a fim de atuar como contra eletrodo. Depois de liberar energia por um circuito externo, esses elétrons vão regenerar o eletrólito. Assim, o eletrólito pode doar elétrons para o semicondutor nanoporoso completando o ciclo regenerativo.

3.2.5 Montagem dos corantes:

Uma porção de 200 g das plantas é submetida a um tratamento de lavagem com 1,5 L de água deionizada, secagem por 180 min com pistola de calor a 60ºC e Sílica-Gel para absorver a umidade por 16 h. Depois são maceradas e imersas em 50 ml de acetona ou clorofórmio. Após um período de 24 horas, são concentradas no Rotaevaporador IKA RV10 Digital acoplado a uma bomba de vácuo. Foi utilizado uma velocidade 160 rpm em temperatura ambiente por 40 minutos. Por fim, obtêm-se 10 ml de corante orgânico que foi aplicado sobre a camada de TiO_2 para teste nos protótipos de células solares, conforme mostra a Figura 15.

Figura 15: Rotaevaporador IKA RV10 Digital

Fonte: próprio

3.3 Montagem da célula:

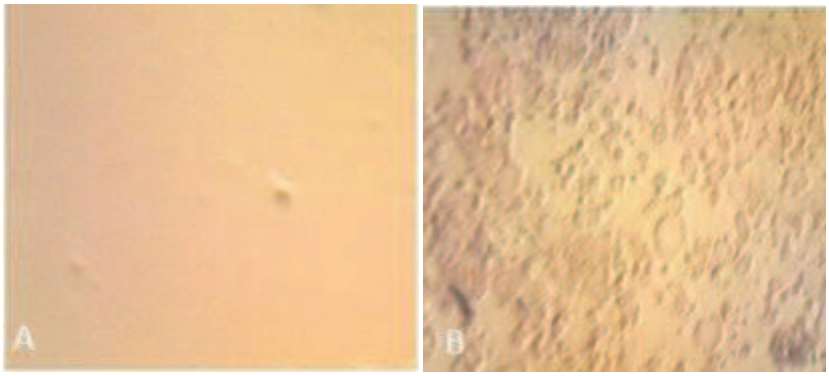
A montagem das células fotovoltaicas para o desenvolvimento dos estudos do corante sensibilizador é um processo de junção dos eletrodos com a solução eletrolítica. Esses eletrodos são retangulares com dimensões 1,0 cm x 1,5 cm. Dimensões das camadas de TiO_2 depositadas sobre os vidros condutores são 1,0 cm x 1,0 cm. A dopagem por grafite é feita por espalhamento de 5 g de grafite em pó sobre a superfície do contra eletrodo. O corante orgânico é fixado por imersão ou gotejamento na superfície da camada de TiO_2. Assim, todas as partes da célula são presas por prendedores (Tilibra) de 25 mm em formato sanduíche. A célula é então testada sobre a luz solar. A quantidade de testes envolveu o número de corantes das plantas utilizado e a repetição e aprimoramento daqueles que apresentaram os melhores resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSÕES

4.1 Caracterização do Vidro condutor de SnO_2:F:

Pode-se observar que a lâmina de vidro após passar por processos de limpeza, ainda assim, apresentou pontos escuros após a sua ampliação de 1000x no microscópio digital M12 2.0MP devido à irregularidade da sua superfície como pode ser observado na Figura 16(A). A Figura 16 (B) retrata o vidro condutor produzido inicialmente conforme a sequência de aplicações e substancia precursora característica de Lima, (2013, p. 31)[96].

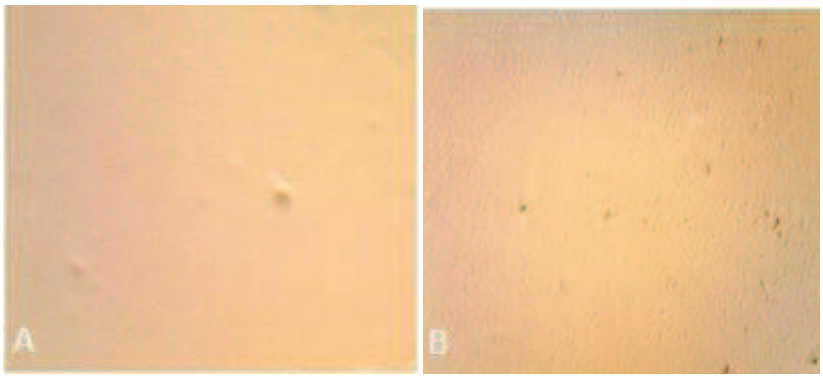
Figura 16**:** lâmina de vidro utilizada nos experimentos; vidro condutor produzido inicialmente:



Fonte: Próprio

O desenvolvimento de um vidro por spray pirólise mais eficiente está relacionado com o processo de aplicação da fórmula precursora. Procurou-se desenvolver métodos de aplicação mais eficientes que relacionassem a temperatura de aplicação, a vazão da pistola pulverizadora, o ângulo de aplicação, um tempo maior no processo final e o menor tempo de transição entre aquecimento da superfície e aplicação da formula precursora. O resultado foi uma lâmina de vidro condutora com 11ohm de resistência e uma transmitância melhorada como se pode ver na comparação entre na Figura 17, sendo a Figura (A) o vidro o e (B) o vidro desenvolvido na pesquisa.

Figura 17:lâmina de vidro (A) utilizada nos experimentos e (B) vidro condutor desenvolvido na pesquisa



Fonte: Próprio

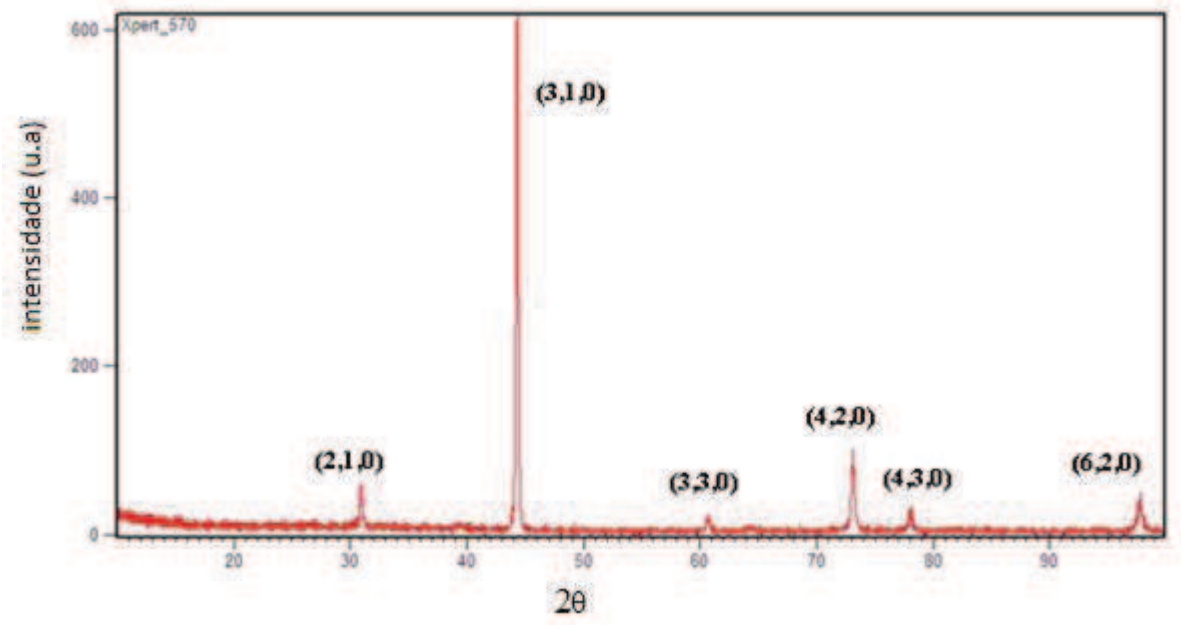
4.2 Difratometria de Raios-X

Os filmes finos de SnO_2 preparados pela técnica spray pirólise foram caracterizado por difração de Raios-X para se determinar a estrutura cristalina e a forma do óxido de estanho presente no filme.

As análises foram realizadas no laboratório de cristalografia do Departamento de Física da UFC em um difratômetro de pó de raios-X usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de 0.5º.min-1 da marca Philips (Cu Kα ; λ = 1,54056 Å ; tubo operando a 40KV e 40mA).

O difratograma do filme de SnO_2 depositado no vidro condutor preparado pela técnica de spray pirólise é mostrado na Figura 18.

Figura 18: Raio X do SnO2



A análise de Raio X mostra uma estrutura com picos de difração que diferem quanto a intensidade. O difratograma indica um filme de SnO_2 que forma policristais com uma certa orientação cristalográfica preferencial na direção do plano (3,1,0). Os principais picos de difração nos planos (2,1,0), (4,2,0) e (6,2,0) são característicos de uma estrutura tetragonal. Podem ser observados também, pequenos picos de difração que correspondem possivelmente a impurezas. Neste caso, o difratômetro é um modelo *XPert Pro MPD – Panalytical da X'Pert High Score* do Laboratório de Raios-X (DRX). No eixo vertical a intensidade (contagens) que são coletados em função do ângulo 2 Theta (graus) de 0º a 100º (eixo horizontal) com passos de 0,05º por um período de 4s para cada ângulo, obtendo-se um espectro de intensidade em função do ângulo para cada amostra.

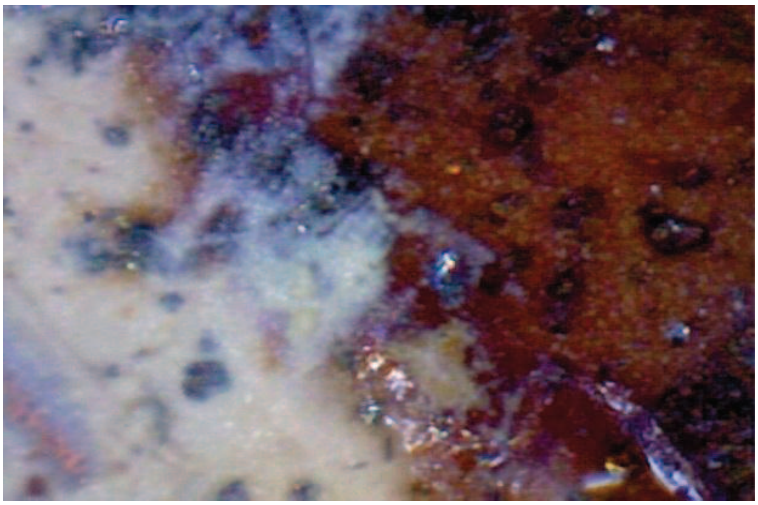
4.3 Caracterização do Corante sensibilizador:

Foram observadas características de adsorção do corante da planta *Catharantus Roseus* por ser um corante que se destacou tanto na sua aderência como nas suas propriedades elétricas. A sua

facilidade de obtenção no nordeste do país também é um fator relevante, visto que, esse trabalho tem o objetivo de explorar o potencial da energia solar nessa região.

Os testes se concentraram em porções de 20 g de extrato bruto passados pelos processos já descritos de limpeza e purificação. O solvente utilizado foi a acetona (Vetec) em quantidade de 20 mL, sendo inserido em recipiente próprio (frascos em linha PET – 28 mm), de cor escura (âmbar) e vedação em polietileno. Foi testada a sua aderência à camada de TiO_2 tanto em regiões recobertas como em regiões limites, como pode ser observado na Figura 19:

Figura 19: Corante na camada de TiO_2 ampliado 1000x.



Pode-se perceber como o corante da planta *Catharanthus Roseus* apresentou uma aderência satisfatória, apresentando uma cor forte, característica de plantas com alto teor de antocianinas, possibilitando uma maior ligação entre a camada porosa do TiO_2.

4.4 Análise Cromatográfica do corante

A detecção das antocianinas presentes nos corantes naturais pode ser feita por cromatografia em papel (CP). No entanto, para a identificação de antocianinas individuais é necessário um procedimento que utilize uma purificação, melhor separação e isolamento das antocianinas. Embora a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com fase reversa seja a técnica atualmente mais utilizada para separação de antocianinas, possibilitando simultaneamente separar, identificar e quantificar pigmentos, sem requerer purificação excessiva dos extratos, a

cromatografia em camada delgada (CCD) pode ser uma alternativa viável para separar os compostos. Visto que com a CCD podem ser empregadas fases estacionárias diferentes, possibilitando diferentes mecanismos de diferenciação.

4.4.1 Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) em sílica gel é uma das técnicas mais utilizadas para a separação e identificação de produtos, sendo amplamente empregada para o controle de qualidade analítico de matérias-primas vegetais e fitoterápicos. São descritos, na literatura, alguns métodos por CCD para análise de isoflavona, e a obtenção de perfis cromatográficos visando a identificação por suspenção de glicosídeos e agliconas de isoflavonas, em matérias-primas vegetais (extratos de isoflavonas)[96].

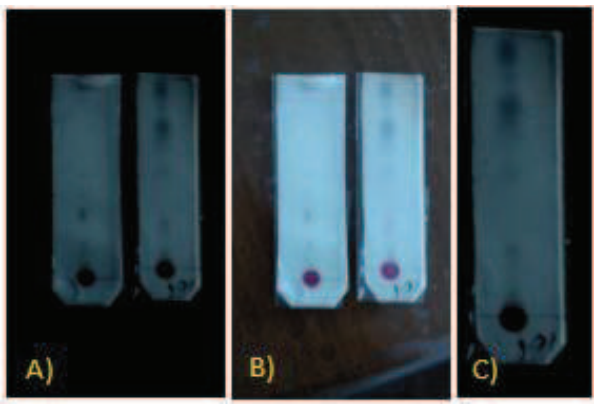
Foi utilizado processos de cromatografia de camada delgada para a separação das substancias presentes na planta *Catharanthus roseus*. Usou-se primeiro uma mistura de diclorometano (Vetec) para separar as substancias presentes no corante orgânico. Depois, foi utilizado para a separação de uma mistura de acetato de etila e diclorometano (Vetec) (1:10). Os cromatogramas foram desenvolvidos em cubas saturadas. A visualização das manchas correspondentes foi feita com auxílio de luz ultravioleta, a 254 nm, em câmara ultravioleta Spectroline CM-10.

Figura 20: Câmara ultravioleta Spectroline CM-10.

Fonte: Próprio

As análises por CCD foram realizadas em cromatofolhas de sílica gel 60 F254 (Merck, Darmstadt, Alemanha). Aplicaram-se nas placas alíquotas de 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído (vanilina) (Vetec). Foram desenvolvidos dois sistemas de eluentes aplicados no corante após a sua concentração no roto-evaporador. Na Figura 21 pode-se observar na seguinte ordem: Da esquerda para a direita: (a) distinção do sistema A (a esquerda) e B(a direita) em alto contraste, (b) distinção do sistema A(a esquerda) e B(a direita) em luz solar, (c) solução mais polar (sistema B) em alto contraste.

Figura 21: Cromatofolhas TLC com a pigmentação do corante da planta *Catharantus roseus*: A) logo após o primeiro teste B) primeiro teste 5 horas depois C) segunda caracterização.



Fonte: Próprio

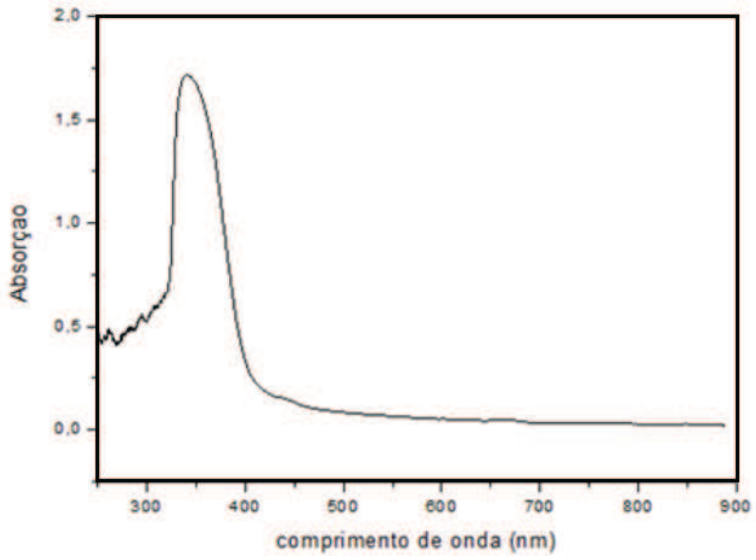
Pode-se observar que a caracterização cromatográfica possui uma ação capilar da sílica-gel capaz de diferenciar os componentes da mistura. Por isso, ela é usada, entre outras coisas, para identificar a presença de compostos, tais como os flavonoides.

4.5 Uv-vis do corante

A medida de transmitância por UV-vis permite analisar a transparência do filme nas regiões ultravioleta e visível. O espectro de transmissão e absorção do vidro condutor na região UV-visível é determinado com o auxílio do espectrofotômetro Oceanoptics USB 2000+. A análise foi feita pelo Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT). A medição no aparelho é feita posicionando-se a amostra de corante inserido em frasco de vidro 50 mL e perpendicularmente ao

feixe de luz do espectrofotômetro. Pode-se observar a região do extrato tendo parcelas na faixa do violeta visível na Figura 22.

Figura 22: Uv-vis do corante feito com o extrato bruto não acidificado

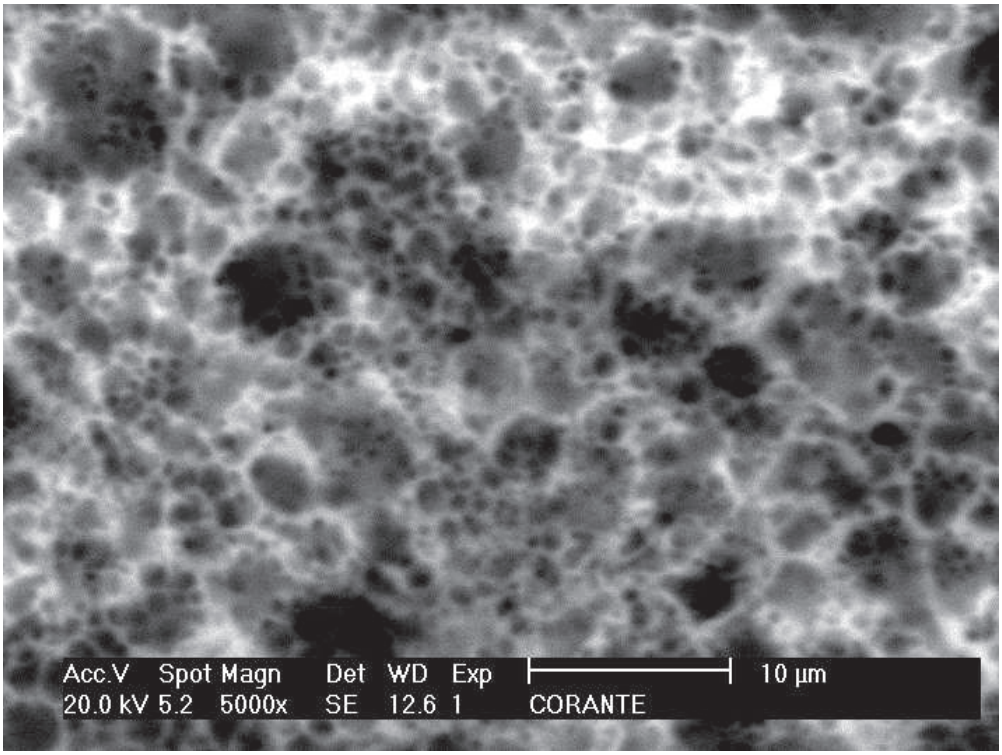


A Figura 22 mostra uma curva de absorção típica do estrato bruto, que absorve na região do ultravioleta. O pico mostrado no gráfico se direciona para a região do espectro visível à medida que o corante é acidificado[52].

4.6 Microscopia eletrônica de varredura do corante

A análise da Microscopia eletrônica de varredura foi feita no laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM), em um microscópio eletrônico da marca PHILIPS, onde foram aplicadas uma ampliação diferenciada de 500x a 5000x para visualizar a estrutura da camada do corante e sua forma de adsorção. As amostras utilizadas tinham 1 cm x 2,6 cm com uma camada de corante sobre o filme de TiO_2 depositados por imersão (um total de 6 imersões), em uma quantidade de 15 mL de corante da planta *Catharantus roseus* (extraído com acetona) concentrado. A imagem ampliada 5000x é mostrada na Figura 23.

Figura 23: Microscopia eletrônica de Varredura da camada deTiO_2com corante.



Autor: LACAM

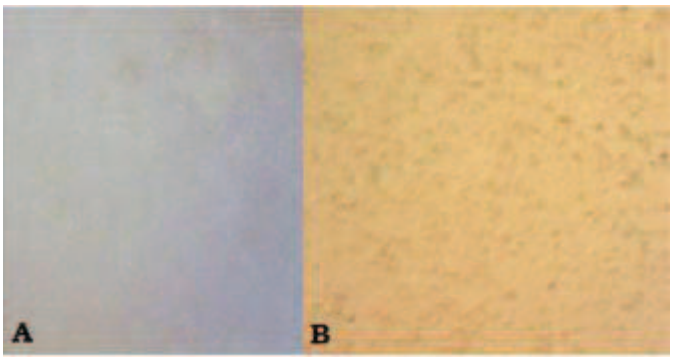
Pode-se observar na Figura 23 o corante imobilizado sobre a camada de TiO_2 possui pontos de concentração mais intensos ilustrados nas partes escuros da imagem. Isso porque o corante se deposita através da camada semicondutora de TiO_2 de modo a sensibilizar os elétrons presentes nessa camada conforme a rugosidade da camada. Os pontos mais claros (menos intensos) são porções onde o corante não aderiu de forma satisfatória na camada. Ainda assim, a aplicação do corante no TiO_2 por gotejamento não prejudica a sua funcionalidade em vista da presença de porções bem aderidas. Observa-se na imagem que esses pontos escuros são porções de corante que ficam aplicadas ao TiO_2 poroso em uma integração satisfatória da adesão do corante por gotejamento, resultando no favorecimento do efeito fotovoltaico que aparece ao expor essa junção de camadas a luz solar.

4.7 Caracterização dos filmes de TiO_2:

A superfície do composto de TiO_2 nanocristalina depositada sobre o vidro condutor no protótipo utilizado é fundamental para a eficiência da célula. Isso acontece porque o desempenho da célula solar depende diretamente da quantidade de fótons absorvidos e isso está relacionado à área superficial do corante. Filmes porosos são responsáveis pelo transporte de elétrons provenientes do corante fotoexcitado. A porosidade do TiO_2 é determinante para que a adsorção do corante seja suficiente para captar uma quantidade de elétrons provenientes do corante.

O filme de TiO_2 foi produzido pela junção de 0,15 g do pó do TiO_2 (Vetec), rutila ao ser misturado a 12 ml de ácido acético (Vetec) e 10 ml de Triton-X (Vetec), passado após um processo aquecimento em 200ºC durante 30 min.

Figura 24: Camada de TiO_2 ampliado no microscópio óptico de 200x: A) luz natural, B)luz inversa.



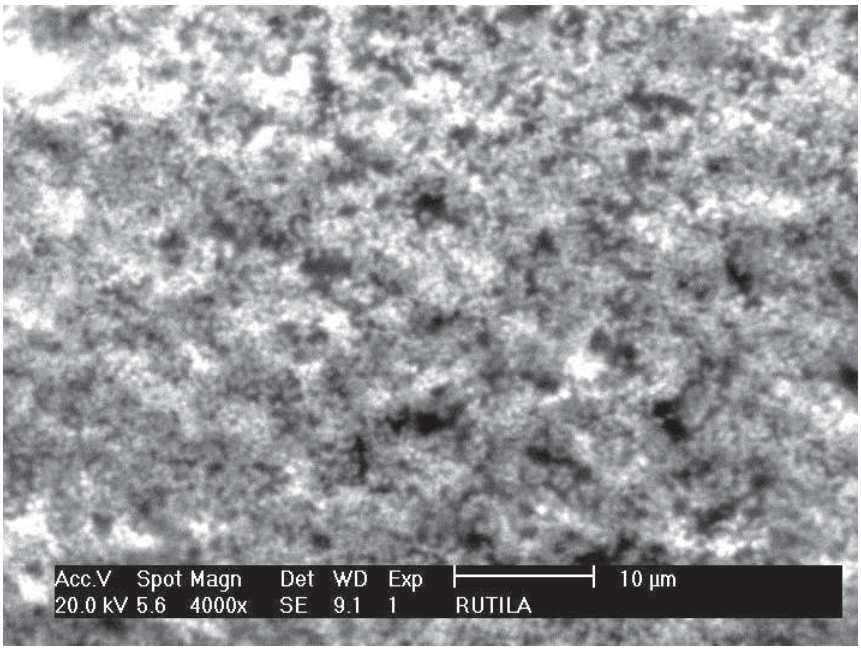
Fonte: próprio.

As três imagens da Figura 24 mostram que a camada dos filmes de TiO_2 (A) possuem uma estrutura não homogênea e em alguns pontos mostram buracos e rachaduras e pequenas deformações. A Figura B mostra um recurso de edição de imagens (luz inversa) onde se destaca os pontos mais escuros da camada e assim mostrando a estrutura. Portanto, o método de preparo do filme possui um potencial para melhoria, visto que essas características morfológicas se refletem na imobilização do corante e repercutem na fotocorrente gerada na célula solar.

4.7.1Microscopia eletrônica de varredura do TiO_2

A microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de TiO_2 depositado sobre o vidro condutor com SnO_2:F foi recoberto com carbono, tornando a camada condutora elétrica. Esse recobrimento pode ser feito tanto por ouro como com carbono e em alguns casos de filmes com boa condutividade, pode ser dispensado. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra de TiO_2, alguns elétrons são absorvidos e devem ser conduzidos para o fio terra. Assim, é necessário que as amostras sejam condutoras, ou que sejam tornadas condutoras. Geralmente, utiliza-se um recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), ouro-paládio (Au-Pd), platina (Pt), ou carbono (C), entre outros.

Figura 25:MEV do TiO_2 sobre vidro condutor de SnO_2.



Fonte: Próprio

A Figura 25 permite visualizar a porosidade da camada de TiO_2. Ela apresenta pouca porosidade. Entretanto, a literatura relata que essa porosidade pode ser aumentada com o controle dos parâmetros, como: tempo de preparo, composição, concentração e temperatura de preparo[98]. É importante que essa camada de TiO_2 possa ter um grau de porosidade capaz de reter o corante fotoexcitável em uma quantidade satisfatória, sem perder as suas características intrínsecas, mas mantendo ou melhorando as outras propriedades já citadas.

4.9 Medidas Elétricas da célula solar

As medidas elétricas das células se concentraram em avaliar a funcionalidade das células com corantes orgânicos das plantas regionais, tais como: *Sida cordifolia (malva branca), Catharanthus roseus (boa noite) e Torenia fournieri (amor-perfeito-de-verão), Allamanda catartica (alamanda da flor grande) e Cobaea scandens (sino de catedral).* Para a caracterização foram utilizados modelos de circuitos elétricos que permitem uma comparação com a exposição à luz solar, bem como no escuro. Esses modelos são baseados em conceitos e fórmulas físicas de eletrodinâmica básica, permitindo a construção e um circuito de gerador elétrico que transforma energia solar em elétrica. Em um modelo idealizado, quanto maior a intensidade luminosa maior a fotocorrente gerada e maior a diferença de potencial nos pólos da célula solar.

Os corantes sensibilizadores após passarem processo de preparo e concentração, foram usados para testar os protótipos em algumas condições para testar a sua funcionalidade nas células solares. Esses testes envolveram a montagem dos protótipos expostos ao sol e também no escuro, foi possível observar os picos de corrente, de tensão e a velocidade com que essas variáveis se alteram.

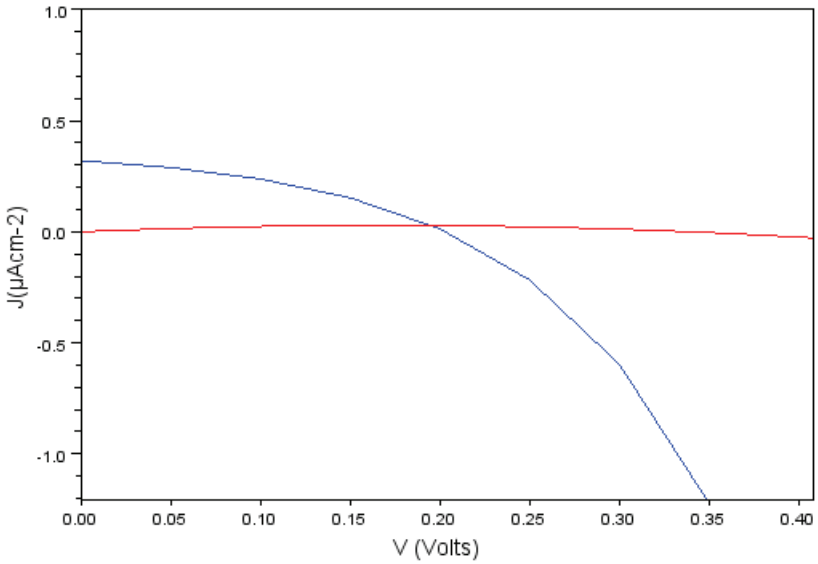
Os testes se concentraram em utilizar os cinco corantes sobre as mesmas condições de radiação solar (1000-1100 W/m²), solvente e sua concentração. Esses resultados foram expostos na Tabela 11.

Tabela 11 : Testes da caracterização elétrica das células solares

Planta	Solvente acetona	Solvente Clorofórmio	Radiação Solar (W/m²)	I_{cc} (μA)	V_{oc} (V)	P_{max} (μW/cm^{-2})	FF	N (%)
Sida Cordifolia	Sim	Não	1000	0,22	0,19	0,02	0,37	0,015
Catharantus Roseus	Sim	Sim	1000/1080	0,43	0,14	0,03	0,49	0,030
Torenia fournieri	Sim	Sim	1000	0,44	0,16	0,03	0,45	0,031
Allamanda catártica	Sim	Sim	1000/1080	0,35	0,12	0,01	0,29	0,013
Cobaea scandens	Sim	Não	1100	0,32	0,17	0,01	0,20	0,012

Os valores obtidos nos testes conforme a Tabela 11, passaram por um tratamento usando o software livre *scilab 5.3.3* onde os conceitos físicos sobre a equação da célula solar, produzidos pelo cálculo matemático diferencial e o uso das funções *Deff e Function* produzindo os mesmos resultados. Foram produzidos gráficos, como os das Figuras 26, 27, 28, 29 e 30.

Fígura 26: azul) Curva I – V da célula utilizando corante da planta *Corbea Scandea*. Vermelho)gráfico da potência máxima da célula em função da tensão.



O gráfico da planta *Corbea scandea* se mostra promissor com relação aos outros gráficos. Embora sua eficiência tenha sido relativamente menor, ela mostrou ter resultados significativos em outras grandezas elétricas. Por exemplo, tanto sua corrente de curto-circuito (Icc) como sua tensão de circuito aberto (Vca) não mostraram os menores resultados. Isso mostra o potencial de melhoria que pode ser acompanhado em futuros testes com essa planta, principalmente usando novas formas de extração do corante.

Figura 27: Azul) Curva I-V da planta *Alamanda Cartatica*. Vermelho) Curva da potência máxima em função da tensão.

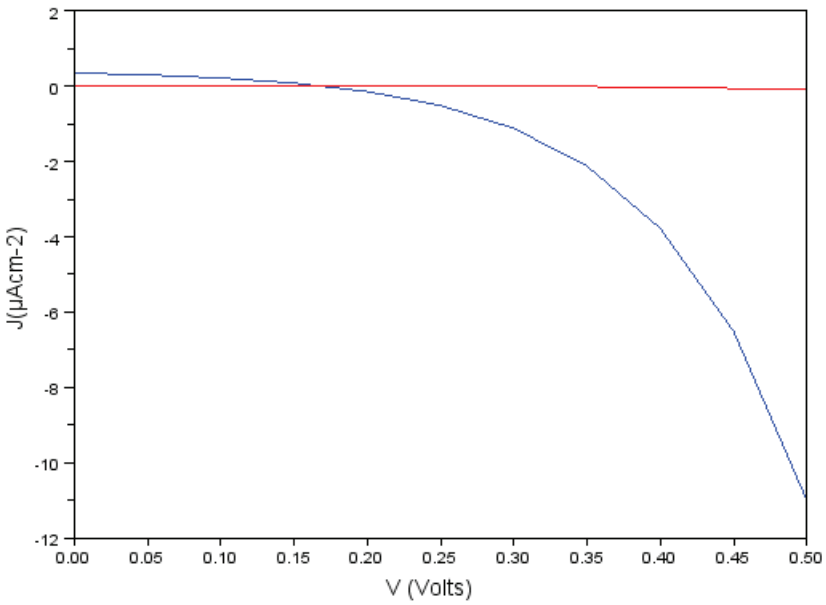


Figura 28: Azul) Curva I-V da planta *Torenia fourier*. Vermelho) Curva da potência máxima em função da tensão.

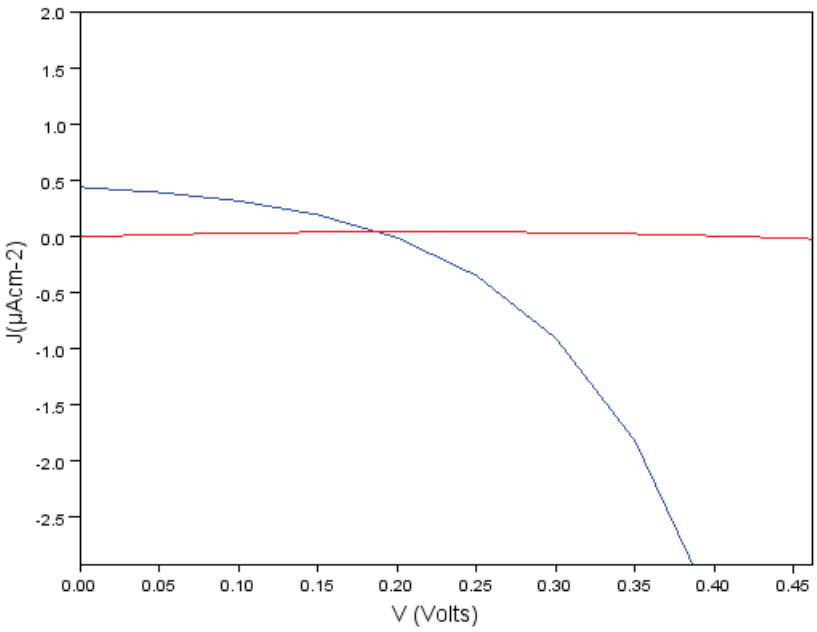
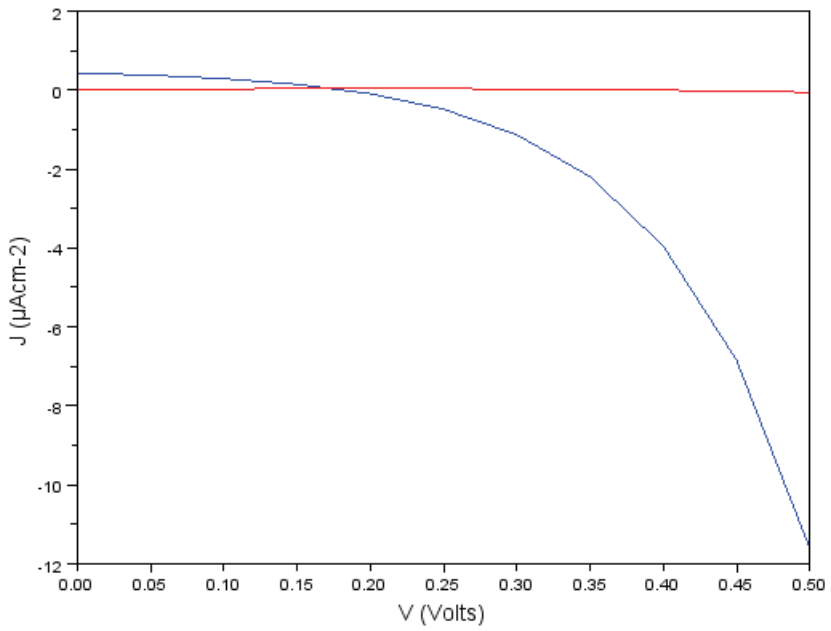
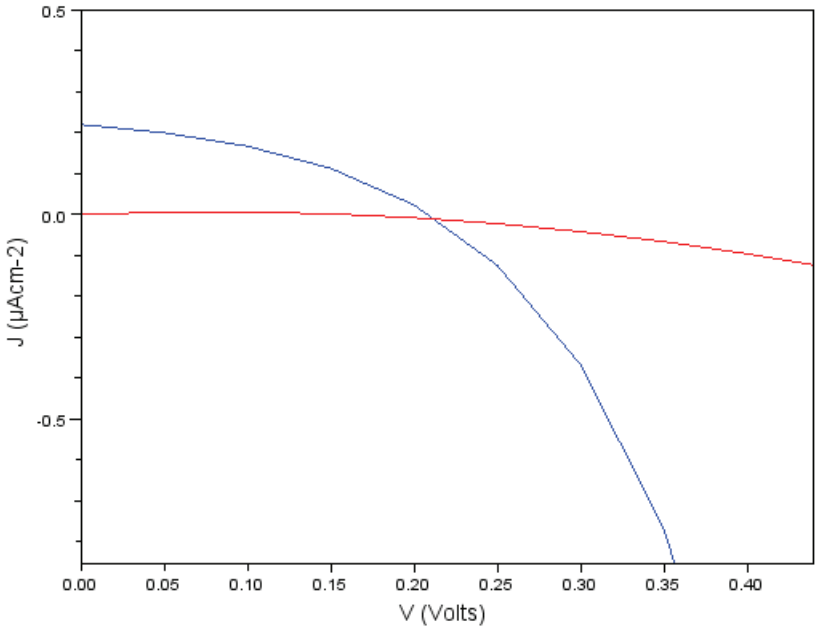


Figura 29: Azul)Curva I-V da planta *Catharanthus Roseus*. Vermelho) Curva da potência máxima em função da tensão.



A Figura 29 descreve a planta *Catharantus roseus* mostra a sua funcionalidade. Esta planta foi mais utilizada nos testes por sua fácil obtenção mesmo em períodos de estiagem da região onde foi colhida. O gráfico demonstra que estudos com células solares que tem essa planta como corante ainda tem um grande potencial para melhora. Foram utilizados como solventes extratores tanto a acetona como o clorofórmio. Sendo a acetona mais apreciada por seu menor grau de volatilidade o que possibilitou analisar outras características como o tempo de degradação. Esse gráfico apresenta os resultados dos testes com acetona, visto que tem como objetivo compará-lo com as outras plantas.

Figura 30: Azul) Curva I-V da planta *Sida Cordifolia*. Vermelho) Curva da potência máxima em função da tensão.



Esses gráficos foram feitos por modelagem computacional a partir dos conceitos físicos da equação do diodo, possuindo características de aproximação. Pode-se perceber que seus valores são próximos da origem e se destacam pela possibilidade de poder projetar valores maiores do que os aferidos em sua amplitude. Aquele que apresentou melhor resultado em corrente de curto-circuito (Icc) foi a *Torenia fournieri* já aquela que apresentou a maior tensão de circuito aberto (Vca) foi *Sida cordifolia*. Já com a respeito à potência máxima, as plantas *Catharantus roseus* e *Torenia fournieri* apresentaram valores aproximadamente iguais. Assim também, a eficiência das duas plantas foi foram muito próximas (0,031 e 0,030).

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como principal intuito, estudar novos corantes a partir de plantas do Nordeste brasileiro para usar como sensibilizadores em células solares. Dentro deste objetivo, foi possível verificar que as plantas a *Sida Cordifolia*, *Cataranthus roseus*, *Torenia fourier*, *Allamanda catártica* e *Cobaea scandens* podem ser utilizadas como sensibilizadores e o pigmento ser extraído com solventes, tais como acetona e clorofórmio.

As análises ópticas verificaram que as características do corante orgânico podem ser modificadas para alterar o pico de absorção do corante e suas características na célula solar. A Microscopia eletrônica de varredura comprovou a característica porosa da camada de TiO_2 como sendo imobilizadora do corante e também sua adesão ao filme condutor de SnO_2.

A caracterização cromatográfica revelou de forma satisfatória a presença dos flavonoides no extrato bruto de todas as plantas investigadas. O Raio-X revelou a presença do filme fino condutor de SnO_2 depositado sobre o vidro utilizado nos protótipos. Com isso, conseguiu-se vidros de 6-9 Ohm de boa transmitância, o que verifica o desempenho da técnica de spray pirólise para a produção de filmes finos. Foi concluído que quanto maior o número de series possíveis e a repetição gradual dessa série durante o maior tempo possível, melhor é a condutividade no filme fino.

Estende-se a possibilidade de trabalhos futuros sobre a camada de TiO_2, novas tecnologias para a extração do corante com outros tipos de solventes, testes com as células solares usando circuitos amplificadores e um processo de modelagem computacional que desenvolva os parâmetros da célula, de modo que, o estudo de novos corantes naturais para aplicar em células solares é promissor para o desenvolvimento de sua potencialidade.

Foi conseguido preparar os corantes a partir de plantas encontradas no Nordeste brasileiro que nunca tenham sido usadas em células solares. Foi utilizado solventes extratores para o preparo desses corantes. Foram caracterizados com os filmes finos de dióxido de titânio poroso. Depois disso, foram montadas as células solares fotovoltaicas utilizando corantes orgânicos e caracterizadas eletricamente através de curvas corrente-tensão. Assim, podemos afirmar que o presente cumpriu o seu objetivo de verificar a funcionalidade dos corantes orgânicos para aplicação em células solares.

REFERÊNCIAS

1 RÜTHER, R. **Edifícios solares fotovoltaicos:** o potencial da geração solar Fotovoltaica integrada a edificações urbanas e interligada à rede elétrica pública no Brasil– Florianópolis: LABSOLAR, 2004.

2 LIMA, I. V. MENDES; **Aplicação Do Corante da Casca da Berinjela em Células Solares Fotossensibilizadas**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Ceará, 2010.

3 CALOGERO, G.; DI MARCO, G. **Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells**. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, p. 1341-1346, 2008.

4 HISTÓRICO, **desenvolvimento energético**. Departamento de Engenharia de Telecomunicações – DET. Universidade Federal Fluminense- UFF. Apostila do mini curso: "ações humanas: efeito energia" cap. 1, p. 11, 2007.

5 DEVABHAKTUNI, V.; ALAM, M.; DEPURU, S.S.S.R. **Solar energy: Trends and enabling technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 19, p. 555–564,2013.

6 KHATIB, **Renewable Energy in developing countries.** In: Proceedings of the international conference on renewable energy—clean power, London, UK, p.1–6, 1993.

7 IEA. International Energy Agency. **Nordic Energy Technology Perspectives**. Disponível em: http://www.iea.org/media/etp/nordic/NETP.pdf. Acesso em: 22/03/2013.

8 AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de energia elétrica do Brasil** / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília : Aneel, 2013.

9 BEN. **Balanço Energético Nacional 2012** – Ano base 2011: Relatório Final. Rio de Janeiro: EPE, 2012.

10 GOLDEMBERG, J. ; MOREIRA, J. R. **The alcohol program**. Energy Policy, v. 27, n. 4, p.229-245, 1999/4.

11 MINISTERIO DA FAZENDA. OCDE - **Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico.** Disponível em: http://www.fazenda.gov.br/sain/pcn/PCN/ocde.asp. acesso em: 20/03/2013.

12 LUZ PARA TODOS. **Programa governamental luz para todos**. Ministério de Minas e Energia. disponível em: http://luzparatodos.mme.gov.br/luzparatodos/Asp/o_programa.asp. acesso em: 20/03/2013.

13 HUGHES, L.; RUDOLPH. **Future world oil production: growth, plateau, or peak Environmental Sustainability** v. 3 p.225–234, 2011.

14 KALDELLIS, J.K.; KAPSALI, M.; **Wind Energy Contribution in the Planet Energy Balance and Future Prospects Comprehensive Renewable Energy**, Vol. 2, P. 11–39. 2012.

15 DEFFEYES K: **Beyond Oil — The View from Hubbert's Peak**. s.l.: Hill and Wang; 2005.

16 MENG QY, BENTLEY RW: **Global oil peaking: responding to the case for 'abundant supplies of oil**'. Energy 2008.

17 HÖÖK, M.; HIRSCHR, ALEKLETT K: **Giant oil field decline rates and their influence on world oil production**. Energy Policy 2009, 37:2262-2272.

18 LUTZ, C.; LEHR, ULRIKE; WIEBE, K. **Economic effects of peak oil**. Energy Policy 48 p. 829–834, 2012.

19 SUCHITRA, M. **Cop 11 Treads Middle Groud and Biofuels**. Down To Earth. Disponivel em: http://www.downtoearth.org.in/.Acessoem: 20/03/2013.

20 EIA. projects U.S. **non-hydro renewable power generation increases, led by wind and biomass.** Disponível em: http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=5170#. Acesso em: 21/03/2013.

21 ISLAM, M.; MEKHILEF, S.; SAIDUR, R.; **Progress and recent trends of wind energy technology. Renewable and Sustainable Energy** Reviews 21 p.456–468, 2013.

22 BASSAM, N. **Geothermal Energy**. Distributed Renewable Energies for Off-Grid Communities, 2013, Pages 185-192.

23 LUND, J. W.; FREESTON, D.H. **Direct utilization of geothermal energy 2010 worldwide review**. Geothermics 40 P. 159–180, 2011.

24 SIGFUSSON, T. **Geothermal Energy – Introduction. Comprehensive Renewable Energy**, Volume 7, 2012, Pages 1-2.

25 FALCÃO, A.; **Wave energy utilization: A review of the technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 P. 899–918, 2010.

26 SIERRA, J.P. ; GONZÁLEZ-MARCO, D. **Wave energy resource assessment in Lanzarote (Spain)**. Renewable Energy 55 P. 480e489, 2013.

27 ZIMNY, J.; PIOTR M.; SEBASTIAN B.; KRZYSZTOF S. **Directions in development of hydropower in the world, in Europe and Poland in the period 1995–2011**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 21 P. 117–130, 2013.

28 O´CONNOR, C. G. **America's Quest for Clean Energy: Is Hydropower Relevant Electric**, J., Published by Elsevier Inc. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.tej.2013.02.002. Acesso em: 21/03/2013.

29 FILHO, J. A., **Matriz energética brasileira**: Janeiro: Maua, 2003. 188 p. 79.

30 LIMA, I. V. MENDES; **Aplicação Do Corante da Casca da Berinjela em Células Solares Fotossensibilizadas**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Ceará, 2010.

31 EUROGROUP. Energy News. Renewables in Scandinavia: In search of long-term agreements. Disponível Em: http://eurogroupconsultingenergy.com/?p=363. Acesso Em: 22/03/2013.

32 GRÄTZEL, M. PHILOS. Trans. R. **Society of London**, Ser. A 2007, 365, 993-1005.

33 TYAGI, V.; NURUL, A.; RAHIM, N.; JEYRAJ A.; SELVARAJ, L. **Progress in solar PV technology: Research and achievement.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 20 p.443–461, 2013.

34 MALKAMÄKI, T.; SEPPO J. OVASKA. **2nd International Workshop on Green Computing and Renewable Energy Solar energy and free cooling potential in European data centers**. Procedia Computer Science 10 1004 – 1009, 2012.

35 GRÄTZEL, M. **Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164 P. 3–14, 2004.

36 SILVIO, A. Jornal da Unicamp. **Universidade Estadual de Campinas**. Disponível em: http:// www.unicamp.br/unicamp/ju/530/grupo-purifica-silicio-para-fabricacao-de-celulassolares. acesso em: 27/03/2013.

37 LORES, R. J. Uol notícias. **Sessão ciência: Energia solar**. Físico chinês e os painéis solares. Disponível em:http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u470859.shtml. acesso em: 27/03/2013.

38 CONTE, F. Astrônomos. **Duração da vida estelar**. Rede Brasileira de Astronomia. Disponívelem:http://www.rba.astronomos.com.br/index.pHp?option=com_content&view=article&id=204: quanto-tempo-dura-uma-estrela&catid=31:gerais&Itemid=41. Acesso em: 28/03/2013.

39 CARBONI, C.; MONTANARI, R. **Solar thermal systems: Advantages in domestic integration.** Renewable Energy Volume 33, Issue 6, June 2008, Pages 1364–1373.

40 BELESSIOTI, S.; MATHIOULAKIS, E. **Theoretical formulation and experimental validation of the input–output modeling approach for large solar thermal systems.** Solar Energy, Volume 84, Issue 2, P. 245–255, February 2010.

41 GHITAS, A. E. **Studying the effect of spectral variations intensity of the incident solar radiation on the Si solar cells performance.** National Research Institute of Astronomy and Geo physicsnriag Journal of Astronomy and Geophysics, 2013.

42 ZHANG, D.; LANIER, S. M. **Photochemistry and Photobiology** . A: Chem. 2008, 195, 72.

43 ZENG, ZHENG.; HUAN, Y. **Nonlinear characteristics of observed solar radiation data.** Solar Energy 87, p. 204–218, 2013.

44 SINGH. **Review Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review G.K..** Energy. Energy xxx, p. 1e13, 2013.

45 HEWIT, P., **Física conceitual.** Trad. Trieste Freire e Maria Gravina. 9.ed.Edição. Porto Alegre. Bookman, 2002.

46 EISEBERG E RESNICK, **Física Quântica**. 23a edição, Rio de Janeiro: Editora Campus, p. 922. 1999.

47 PORST, A. Semicondutores. 1ed. São Paulo: Editora Edgard Bluche Ltda, p. 156, 1976.

48 JUNIOR, W. D. C. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC. 2002. p. 589.

49 WILHELM, C.W.M.P. **Desenvolvimento de um Sistema de Ensaios de Módulos Fotovoltaico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS. 136 f.,2002.

50 GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. **Program of PHotovoltaics Res**. Appl. 2011, 19, 565-572.

51 IQBAL, Z.; WU-QIANG, W.; DAI-BIN, K. **Phenothiazine-based dyes with bilateral extension of p-conjugation for efficient dye-sensitized solar cells**. Dyes and Pigments 96, p. 722 e 731, 2013.

52 FEITOSA, A. V.; **Estudo de Novos Corantes Naturais Fotoexcitáveis como sensibilizadores em Células Solares.** Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Ceará, 2010.

53 COBANER, M.; HAKTANIR, T.; KISI, O. **Prediction of Hydropower Energy Using ANN for the Feasibility of Hydropower Plant Installation to an Existing Irrigation Dam**. Water Resour Manage, v. 22, n. 6, p. 757–774, 2008.

54 YELLA, A.; LEE, H.-W.; TSAO, H. N.; CHANDIRAN, A. K.; NAZEERUDDIN, M. K.; DIAU, E. W.-G.; YEH, C.-Y.; ZAKEERUDDIN, S. M.; GRÄTZEL, M. **Science 2011**, 334, 629-634.

55 ITO, S.; MIURA, H.; UCHIDA, S.; TAKATA, M.; SUMIOKA, K.;LISKA, P.; COMTE, P.; PECHY, P.; GRÄTZEL, M. **Photochemistry** ***Commun.*****2008**, 5194-5196.

56 WRIGHT, M.; ASHRAF, U. **Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review.** Solar Energy Materials & Solar Cells 107 P. 87–111, 2012.

57 JIANG, HUA.; GULROOH, H.J.; KIM, H.; PARK, SUNGHWANKIM; WANSONG ZHANG, U. **Scintillation properties of Bi4 (Ge1xSix)3O12 single crystals grown by Czochralski method Journal of Crystal Growth** 367 p. 73–76, 2013.

58 PEREIRA, L. M. N.; **produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTs.** Tese pela universidade nova Lisboa, faculdade de ciências e tecnologia, 2008.

59 TSUMURA, A.;KOEZUKA, H., ANDO, T., **applied pHysics letters**, 49 p.1210-1212, 1986.

60 FALCÃO, V. D. **Fabricação de células solares de CdS/CdTe. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)** - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

61 PINTO, R. **museu da eletricidade. silício amorfo.** disponível em: http://www.wikienergia.pt/~edp/index.pHp?title=Sil%C3%ADcio_amorfo. Acesso em: 04/04/2013.

62 FREITAS, F. E. **Célula solar de SnO_2/ TiO_2 preparada Por "spray" – pirólise ativada com Corante orgânico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física da matéria condensada) –Faculdade de Engenharia UNESP, Ilha Solteira-SP, 2006.

63 LEAL, A. Titânio. **Elementos químicos. Info escola 2010**. Disponível em: http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/titanio. Acesso em:08/04/2013.

64 AGNALDO, J. S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C. and VISWANATHAN, G. M.. **Células Solares de TiO_2 Sensibilizado por corante**. Rev. Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77-84. 2006.

65 MAIA, A. **Titânio em Balanço Mineral Brasileiro**, Departamento Nacional da Produção Mineral, p.23, 2001.

66 MAIA, A.; NETO, A., **Titânio em Sumário Mineral.** Departamento Nacional da Produção Mineral, 1997 - 2008.

67 GIROTTO, E.; IVAIR, A. **Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente**. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

68 BISCH, P. M.; COSTA, N. M. Notas de aula - fundamentos de biofísica II. **Eletroquímica e as reações de oxi-redução**. Universidade federal rio de janeiro, Instituto de biofísica Carlos chagas filho, 2012.

69 CELULAS. **Células solares usando corantes foto excitáveis**. Padetec. Parque de Desenvolvimento Tecnológico. Universidade Federal do Ceará. Disponível em: http://www.padetec.ufc.br/novapagina/outros/natucelteoria.$_{pH}$p. Acesso em: 10/04/2013.

70 IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e Análises da economia mineral brasileira**. 6ª edição. Disponível em: www.ibram.org.br.

71 GARCÉS F.; N. BUDINI.; KOROPECKI R,.**Structural mosaicity and electrical properties of pyrolytic SnO2:F thin films**. Thin Solid Films 531 p. 172–178, 2013.

72HOFFMANN, W.; PELLKOFER, T. **Thin films in photovoltaics: Technologies and perspectives.** Thin Solid Films 520 p. 4094–4100, 2012.

73 WANG M. et al. **Transparent and conductive W-doped SnO2 thin films fabricated by an aqueous solution process.** Thin Solid Films xxx, 2013.

74 CHEN, Y.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. **Sol–gel modified TiO_2 powder films for high performance dye-sensitized solar cells.** Journal of PHotochemistry and PHotobiology A: Chemistry, v. 203, p. 192–198, 2009.

75 RUANI, G.; ANCORA, C.; CORTICELLI, F.; DIONIGI, C.; ROSSI, C. **Single-step preparation of inverse opal titania films by the doctor blade technique.** Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 92, p. 537–542, 2008.

76 FAN, K.; LIU, M.; PENG, T.; MA, L.; DAI, K. **Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO_2 film for dye-sensitized solar cells**. Renewable Energy, v. 35, p. 555–561, 2010.

77 YUM, J. –H.; KIM, S. –S.; KIM, D.-Y. **ElectropHoretically deposited TiO_2 pHoto-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells.** J. of PHotochemistry and PHotobiology A: Chemistry, v. 173, p. 1–6, 2005.

78 KOROTCENKOV, C.; SCHWANK, J.Xrd **study of gas sensitive snoz thin films Deposited by spray pyrolysis Method**. Dept. of Microel & onics, Technical University of Moldova, Bld. Stefan, Chisinau, Moldova.1999.

79 SANTOS, F. **desenvolvimento de estudos para Elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, Mineração e transformação mineral.ministério de minas e energia** - mme, 2010.

80 SHALAN, A.E. **Controlling the microstructure and properties of titanianano powders for high efficiency dye sensitized solar cells**. Electrochimica Acta 89 p. 469– 478, 2013.

81 NAKATA, K.; Fujishimaa, A. **TiO_2 photocatalysis: Design and applications**. Journal of PHotochemistry and PHotobiology C: PHotochemistry Reviews 13 P. 169– 189, 2012.

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

83 PAPAGEORGIOU, N. **Counter-electrode function intro chemical cell configurations, Coordination Chemistry Reviews** 248 p. 1421, 2004.

84 CALOGERO, G. F.; BONACCORSO, O.M.; MARAGO, P.G.; GUCCIARDI, G.D. **Single wall carbon nanotubes deposited on stainless steel sheet substrates as novel counter electrodes for ruthenium polypyridine based dye sensitized solar cells**, Dalton Transactions 39 p. 2903, 2010.

85 LEE, K. M.; CHIUW.H.; WEIH.Y.,HU C.W. EFFECTS OF MESOSCOPIC POLY(3,4-ethylenedioxythio$_{pH}$ene) **films as counter electrodes for dye-sensitized solar cells**, Thin Solid Films 218 P. 1716, 2010.

86 LAN, J.L. ; WANG, Y.Y. ; WAN, C.C. **The simple and easy way to manufacture counter electrode for dye-sensitized solar cells, Current Applied $_{PH}$ysics** 10 P. 168, 2010.

87 MIAO, X.; PAN, K.; PAN, Q. **Highly crystalline Graphene/carbon black composite counter electrodes with controllable content: Synthesis, characterization and application in dye-sensitized solar cells.** Electrochimica Acta 96 p. 155– 163, 2013.

88 MAYHEW,J.D.R.; BOZYM, D.J. **Functionalized grapHene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells**, ACS Nano 4 p. 6203, 2010.

89 SAKURAI, S.; JIANG, H.Q. **Enhanced performance of a dye-sensitized solar cell with a modified poly(3,4-ethylenedioxythio$_{pH}$ene)/ TiO_2 /FTO counter electrode Original, ElectrochimicaActa** 54 p. 5463, 2009.

90 TOBIN, L.; O'REILLY, T.; ZERULLA, D.; SHERIDAN, J. **Characterising dye-sensitised solar cells. Optik - International Journal for Light and Electron Optics**. Volume 122, Issue 14, P. 1225–1230, 2011.

91 HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L. C.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. **Chemistry Review**. 110, p. 6595-6663, 2010.

92 OTÁVIO T. PATROCÍNIO, O. T.;NEYDE, Y. MURAKAMI IHA. **Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais**. Quim.Nova, Vol. 33, No. 3, 574-578, 2010.

93 CALOGERO, G.; DI MARCO, G. **Red Sicilian orange and purple eggplant fruits asnatural sensitizers for dye-sensitized solar cells.** Solar Energy Materials&SolarCells, v. 92, p. 1341-1346, 2008.

94 CLAUDIA MARIA O. SIMÕES & COLS. **Fitoterapia, farmacognosia -** da planta ao medicamento, 2010.

95 ROBBINS, C. L.; **“Daylighting, design and analysis"**. New York: An Nostrand Reinhold Company, p. 325, 1986.

96 LIMA, M. F. **Deposição de dióxido de estanho-flúor (sno2:f) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

97 CESAR, I.C.; BRAGA, F.C. **Determinação de daidzeína, genisteína e gliciteína em cápsulas de isoflavonas por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia líquida de alta efi ciência (CLAE)**. Revista Brasileira de Farmacognosia 17(4): 616-625, Out./Dez. 2007.

98 SANTOS, A. **Produção de filmes de óxido de titânio por oxidação anódica a microarco. Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

99 DIODO SEMICONDUTOR. Roteiros para pdf. **Universidade Federal de Minas Gerais**. Disponível em: http://www.fisica.ufmg.br/~labexp/roteirosPDF/Diodo_semicondutor.pdf. Acesso em: 20/12/2013.