



DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS FABRICADOS A PARTIR DE PIGMENTOS VEGETAIS DO AMAZONAS

J. F. G. LIMA (IC)*¹, J. B. PANTOJA (IC)¹, M. A. AMANCIO (PG)², W. R. BRITO (PO)²

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

E-mail para contato: josefelipegml@gmail.com

RESUMO – O advento das células solares de terceira geração, denominadas de Células Solares Sensibilizadas (Do inglês: Dye Sensitized Solar Cells - DSSC), desenvolvidas pela primeira vez na década de 1990, pelo professor suíço Michael Grätzel, carregam consigo a esperança de podermos fazer o aproveitamento da energia proveniente do sol (radiações eletromagnéticas), de forma eficiente, limpa e ainda com custo baixíssimo na obtenção do dispositivo. Este modelo de célula fotovoltaica é baseado na sensibilização, utilizando pigmento sintético ou vegetal, os quais, por possuírem baixa energia de gap entre suas bandas de valência, são os principais responsáveis pela injeção de elétrons ao sistema. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de células do tipo Grätzel modificada utilizando como fotossensibilizador extrato vegetal da espécie *Myrcia sylvatica*, largamente encontrada na flora amazônica. Para a confecção dos dispositivos e obtenção dos parâmetros elétricos, fez-se uso de quatro substratos de ITO, recortados nas dimensões de 1x1,5cm², nanopartículas de TiO₂, eletrólito não aquoso, eletrólito polimérico, spin coating, mufla, potenciostato (AutoLab) e um simulador solar ORIEL. Os dispositivos projetados diferiram, para fins comparativos, apenas no eletrólito utilizado. O desempenho fotovoltaico das células fabricadas mostrou melhor desempenho para o dispositivo o qual obteve-se os parâmetros fazendo o uso do eletrólito não aquoso. Com esta, foi possível constatar uma eficiência de 1,11%. Diante dos resultados obtidos, é possível concluir que o pigmento utilizado neste trabalho apresenta uma capacidade adsorptiva interessante, como já constatado, de obtenção de eletricidade por meio do efeito fotovoltaico, quando este pigmento atua como sensibilizador de célula do tipo Grätzel modificada.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um potencial imenso para foto-geração de energia elétrica. Conforme estudo sobre o atlas solar brasileiro, o país recebe entre 4,25kWh/m² na região sul e 6,5kWh/m² no semiárido nordestino de energia proveniente do sol diariamente (MARTINS *et al.*, 2008). Entretanto, apenas 1,1%, de acordo com dados da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, é proveniente de unidades fotovoltaicas de geração. O custo para produção e aquisição de painéis solares ainda é muito alto pois o modelo distribuído atualmente no país é o de cristais de silício. As células solares sensibilizadas por corante (DSSC), por sua vez, proporcionam um barateamento significativo da produção de painéis solares e eficiência de conversão de energia mais interessante considerando o seu custo.

O dispositivo fotovoltaico de Grätzel é composto por dois eletrodos de vidro transparente revestido por um material condutor, geralmente óxido de índio-estanho, da sigla em inglês ITO (Indium doped tin oxide), uma mistura de óxido de índio (III), In_2O_3 , e dióxido de estanho, SnO_2 , numa proporção mássica de 90% do primeiro e 10% do segundo. Também pode ser composto por estanho dopado com flúor, da sigla em inglês FTO (Fluorine doped tin oxide); pelo eletrólito, o qual pode ser líquido, gel ou sólido; por um pigmento sensibilizador que é a fonte de elétrons. No fotoeletrodo da célula, como menciona Cisneros (2015), é depositada uma camada de um material semicondutor cristalino, o qual apresenta uma larga banda de gap de energia, TiO_2 é atualmente empregado (gap: 3,2 eV na fase anatase e 3,0 eV na fase rutilo). No contraeletrodo, uma camada de platina ou de outros materiais menos onerosos que este, como grafite, polímeros condutores etc.

O pigmento utilizado em uma DSSC possui importância de natureza fundamental. Ele é o responsável por disponibilizar ao sistema os elétrons os quais percorrerão o circuito produzindo energia elétrica a partir do estímulo solar. Estes elétrons, por sua vez, traçam o seguinte caminho dentro da célula, explicando de maneira didática o funcionamento da mesma: primeiro, estes elétrons são excitados pela radiação eletromagnética e são transferidos para a banda de condução do material semicristalino; a substância do pigmento que doa o elétron e, portanto, está oxidada, e, de acordo com Nogueira (2015), é reduzida pelos íons iodetos provenientes do eletrólito, retornando ao mesmo o íons triiodetos. Os elétrons, então, percorrem o circuito exterior e retornam, por fim, à célula pelo contraeletrodo. Este contém um material (grafite, platina, etc) o qual também tem a função de catalisar, conforme Wu (2015), o processo de regeneração do eletrólito, o qual consiste em reduzir os íons triiodeto (I_3^-) para os íons iodetos (I^-). Esses dois íons formam o par redox iodeto/triiodeto do eletrólito.

Este trabalho procurou avaliar o desempenho de um dispositivo solar de Grätzel utilizando pigmento da espécie *Myrcia sylvatica*, o qual também foi construído variando-se o tipo de eletrólito (líquido e polimérico). O desempenho das DSSCs, no que lhe concerne, é caracterizado por quatro parâmetros fotovoltaicos: (1) voltagem de circuito aberto (V_{oc}), (2) densidade da corrente de curto-circuito (J_{sc}), (3) fill factor (FF), (4) eficiência de conversão de energia ($ECE/(\eta)$) (KUMARA et al., 2017). Esses importantes parâmetros são calculados por meio das medidas das curvas de corrente-potencial (I-V) (BENEDETTI, 2010).

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação e deposição da pasta de TiO_2

A pasta foi preparada utilizando 3,0g de n- TiO_2 (Sigma-Aldrich), macerado por aproximadamente por 30 minutos, e posteriormente adicionado a 2,0ml de etilenoglicol. A composição foi misturada até a total homogeneização e formação da pasta. Esta permaneceu em banho ultrassônico por 30 minutos. A pasta preparada foi então depositada, com o auxílio de um pincel e um sping coating, sob uma área de 1cm^2 da placa de ITO recortada nas dimensões de $1 \times 1,5\text{ cm}$, formando assim, o fotoanodo da célula. O contra eletrodo consistiu de uma placa de ITO recortada na mesma dimensão.

2.2 Sinterização e imersão do pigmento

Os fotoanodos preparados foram levados a uma mufla onde foram submetidos à temperatura de 360°C por 30 minutos. Posterior à sinterização, a célula foi imersa no



pigmento sensibilizador. Esse processo tem por objetivo a difusão do pigmento no material semiconductor. O substrato permaneceu imerso neste pigmento por 12h. Também foi feita a análise do espectro de absorção eletromagnética do pigmento através da técnica de espectroscopia UV/vis.

2.3 Preparo do eletrólito líquido e polimérico

O eletrólito líquido consistiu da mistura de 0,83g de KI (0,5M) e 0,06g de I_2 (0,05M) em 10 ml de etilenoglicol. A solução permaneceu por 10 minutos em banho ultrassônico. Para o eletrólito polimérico, dissolveu-se 0,10g de polietilenoglicol 4000 em 4,0ml de Acetona sob agitação magnética. Depois, 2,5mg de I_2 foi adicionado à mistura mantendo a agitação. Também, 25,6mg de $LiClO_4$ foi posto em 1,0ml de acetona e, então, vertido na solução polimérica. Manteve-se a mistura em banho ultrassônico por 20 minutos. Ao fim, aqueceu-se a solução para a obtenção do eletrólito polimérico com aspecto gelatinoso.

2.4 Montagem e caracterização elétrica do dispositivo

A montagem da célula experimental, consistiu em unir, na conformação sanduíche, os dois eletrodos, neste caso, o fotoanodo (vidro|ITO/ TiO_2 /pigmento) e o contra eletrodo (vidro|ITO/grafite). Os parâmetros foto-elétricos foram determinados pelas curvas de Corrente vs. Potencial (I vs. V) obtidas em um potenciostato (Autolab modelo PGSTAT 302M) e um simulador solar (LSC 100TM ORIEL). A intensidade de luz foi calibrada utilizando um fotodetector (Gentec-eo) para a condição de 100 mW cm⁻². A célula projetada foi conectada em uma configuração de dois eletrodos, sendo que o fotoanodo foi conectado como eletrodo de trabalho. A figura 1, a seguir, mostra como as células foram montadas junto aos conectores.

Figura 1 – Célula solar montada no estilo sanduíche

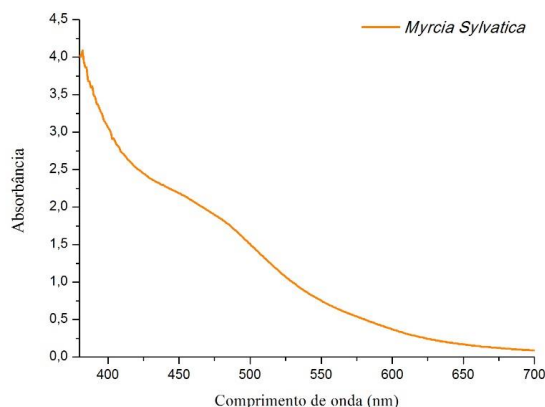


3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectro de absorção

A figura 2, abaixo, mostra a faixa de absorção eletromagnética do pigmento.

Figura 2 – Análise espectroscópica do pigmento *Myrcia sylvatica*.



No espectro obtido (Figura 1), observa-se um “ombro” extenso de absorção, iniciando-se na região do ultravioleta (UV) e estendendo-se sobre a região visível do espectro. Nesta declinação é possível observar uma faixa de absorção, que engloba a região de interesse no espectro, que vai de 400 nm a próximo de 550 nm, mais ou menos. De acordo com Verza (2007) e Nunes (2009) o perfil da análise espectroscópica do pigmento pode estar relacionado a um perfil característico de cromóforos do grupo dos flavonoides, no caso, a presença de antocianinas.

3.2. Parâmetros elétricos

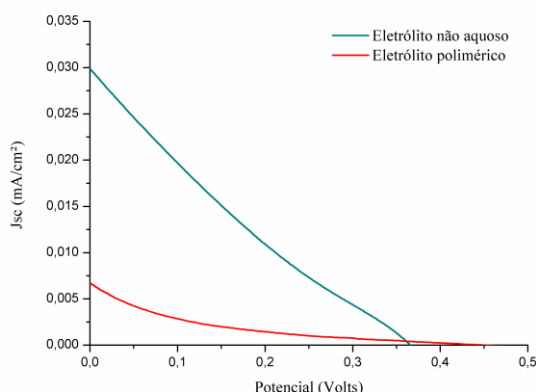
A tabela a seguir contém os parâmetros elétricos da célula solar sensibilizada com pigmento, extraído de uma *Myrcia sylvatica*. Os parâmetros fotoelétricos obtidos tiveram por alternância o eletrólito, neste caso, o não aquoso e o polimérico.

Tabela 1 – Parâmetros elétricos obtidos variando o tipo de eletrólito.

Pigmento	Dióxido de Titânio	Eletrólito	V _{oc}	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
Myrcia Sylvatica	n-TiO ₂	Não-aquoso	0,37	0,03	0,4	1,11%
		Polimérico	0,32	0,0054	0,2	0,16%

As curvas que demonstram o comportamento elétrico das células solares testadas com os diferentes eletrólitos estão ilustradas na figura 3 a seguir.

Figura 3 – Curvas de densidade de corrente (A/cm^2) versus potencial elétrico (V) obtidas com este pigmento.



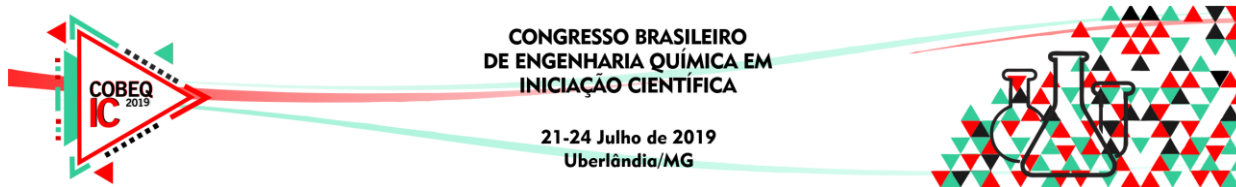
Em seus desempenhos, de modo geral, as células apresentaram baixas eficiências, sendo a maior de 1,11%. O desempenho fotoelétrico das células também mostrou valores de tensão de circuito aberto (V_{oc}) relativamente baixos quando comparados, por exemplo, com valores reportados na literatura, que normalmente, expressão desempenho de células sensibilizadas com pigmento vegetal, que variam de 0,4 a 0,6 volts (Zhou, *et al*, 2011). As densidades de corrente gerada (J_{sc}) por células decai significativamente entre elas, sendo o maior 0,03 mA para célula no qual fez-se o uso de eletrólito não aquoso. A diferença entre os valores pode ser explicada através de conceitos que envolvem mobilidade de carga. A recombinação de elétrons, ou os processos redox, que acontece entre o pigmento e o eletrólito, acontece mais rapidamente no eletrólito não aquoso do que quando se usa uma matriz polimérica.

5. CONCLUSÃO

Dessa forma, com os resultados obtidos, foi possível constatar, através da técnica de microscopia UV-vis, as absorções de radiação na região do visível para este pigmento. O pigmento também apresentou boa adsorção sobre a matriz semicondutora. O dispositivo fabricado se revela promissor com o pigmento utilizado. Ainda é necessário o aprimoramento dos valores de corrente e potencial elétricos que se revelaram abaixo do esperado. Contudo, os resultados até aqui obtidos, são esperançosos, e motivam o prosseguimento da pesquisa utilizando esse pigmento. A otimização dos dispositivos exige outras formas de construção do equipamento, como o tipo de deposição do TiO_2 , fechamento da célula e entre outros fatores, a fim de aprimorar o desempenho fotovoltaico do dispositivo.

6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. BIG – Banco de Informações de Geração. **Capacidade de Geração do Brasil**. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>>. Acesso em: 04 fev. 2019.



BENEDETTI, J. E. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Eletrólitos Poliméricos Gel em Células Solares**. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

CISNEROS, R. et al. **Investigation of electron transfer processes involved in DSSC's by wavelength dependent electrochemical impedance spectroscopy (λ -EIS)**. *Electrochimica Acta*, v. 171, p. 49–58, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz energética e elétrica**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: 04 fev. 2019.

GRATZEL, M. **Dye-sensitized solar cells**. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, v. 4, p. 145–153, 2003.

HEDBOR, S. KLAR, L. **Plant Extract Sensitised Nanoporous Titanium Dioxide Thin Film Photoelectrochemical Cells**. 2005.

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

MARTINS, F. R. et al. **Brazilian Atlas for Solar Energy Resource: Swera Results**. *Proceedings of ISES World Congress 2007 (Vol. I – Vol. V)*, p. 2651–2655, 2008.

NARAYAN, M. R. **Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 1, p. 208–215, 2012.

NOGUEIRA, A. F. et al. **CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS: UM EXPERIMENTO INTRODUTÓRIO SOBRE ENERGIA RENOVÁVEL PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO**. *Química Nova*, v. 38, n. 10, p. 1357–1365, 2015.

NUNES, Cleiton A.; CAMPOS, Diego H.; MAGALHÃES, Eudson C. S. **Validação de método analítico para determinação do teor de taninos em “mel rosado”**. *Revista Brasileira de Farmácia*, Rio de Janeiro, v. 90, n. 1, p. 35–38, 2009.

SU'AIT, M. S.; RAHMAN, M. Y. A.; AHMAD, A. **Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)**. *Solar Energy*, p. 452–470, 2015.

WU, J. et al. **Electrolytes in dye-sensitized solar cells**. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 5, p. 2136–2173, 2015.

VERZA, Simone G. et al. **Avaliação das variáveis analíticas do método de Folin-Ciocalteu para determinação do teor de taninos totais utilizando como modelo o extrato aquoso de folhas de *Psidium guajava* L.** *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 815–820, ago. 2007.

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