

CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM CORANTE UTILIZANDO HIBISCO E SUCO DE FRAMBOESA COMO TINTURAS

SOLAR CELLS SENSITIZED WITH DYEING USING HIBISCUS AND RASPBERRY JUICE AS DYES

G. N. de OLIVEIRA¹, M. SEERY², J. COLLERAN³

¹ Universidade Federal do Amazonas, Curso de Bacharelado em Química, Instituto de Ciências Exatas. Av. Gal. Rodrigo Otávio, S/N, CEP: 69077-000 – Manaus / AM.

² Universidade de Edimburgo, Prédio Joseph Black. Estrada David Brewster, CEP: EH9 3FJ – Edimburgo/ Escócia

³ Instituto de Tecnologia de Dublin, Escola de Ciências e Saúde, Departamento de Química e Ciências Farmacêuticas. Kevin Street Lower, Dublin 2 – Dublin/ Irlanda
E-mail: george.ndoliveira@gmail.com

article info

Article history:

Received 20 May 2016

Accepted 3 January 2017

Available online 27 July 2017

PALAVRAS-CHAVE: Energia Solar; Efeito Fotovoltaico; Corantes Naturais.

KEYWORDS: Solar Energy; Photovoltaic Effect; Natural Dyes.

RESUMO: *Células solares sensibilizadas com corantes têm se apresentado como uma promissora alternativa de energia frente ao uso de combustíveis fósseis, tornando os países menos dependentes de fontes não renováveis de energia. Este aumento do interesse por este tipo de célula solar deve-se principalmente a uma preocupação ambiental recorrente na comunidade científica: o aquecimento global e seus efeitos. Aliado a isso, esses dispositivos apresentam alta eficiência, baixo custo e procedimento de preparação simplificado, além de utilizar pigmentos naturais como sensibilizadores orgânicos. Neste sentido, 12 células solares sensibilizadas com corantes foram fabricadas utilizando três tipos de dióxido de titânio, TiO₂, como semicondutor (pigmento, Degussa P-25 e Kit Man Solar). Três tipos de solventes (metanol, ácido nítrico e etileno-glicol) foram empregados para preparar as soluções e um kit comercial (Man Solar, dióxido de titânio dissolvido em ácido acético diluído) foi utilizado para fins de comparação. Os corantes foram obtidos de extratos de flores de hibisco e suco de framboesa. A partir da caracterização eletroquímica foi possível determinar a potência, eficiência e a energia produzida por cada célula. Verificou-se que as células fabricadas com ácido nítrico e TiO₂ pigmento, apresentaram produção de energia de 430 mV, superiores àquelas feitas com o kit Man Solar. Porém, as células do kit foram as que apresentaram melhor eficiência, obtendo-se até 63% de funcionamento similar ao de uma célula ideal*

ABSTRACT: *Dye-sensitized solar cells have emerged as a promising energy alternative to the use of fossil fuels, making countries less dependent on non-renewable sources of energy. This increased interest in this type of solar cell is mainly due to a recurring environmental concern in the scientific community: global warming and its effects. Along with this, these devices present high efficiency, low cost and simplified preparation procedure, in addition to using natural pigments as organic sensitizers. In this sense, 12 dye-sensitized solar cells were manufactured using three types of titanium dioxide, TiO₂, as semiconductor (pigment, Degussa P-25 and Kit Man Solar). Three types of solvents (methanol, nitric acid and ethylene glycol) were employed to prepare the solutions and a commercial kit (Man Solar, titanium dioxide dissolved in dilute acetic acid) was*

used for comparison purposes. The dyes were obtained from extracts of hibiscus flowers and raspberry juice. From the electrochemical characterization it was possible to determine the power, efficiency and energy produced by each cell. It was verified that the cells made with nitric acid and TiO₂ pigment, presented energy production of 430 mV, higher than those made with the Man Solar kit. However, the cells of the kit were those that showed the best efficiency, obtaining up to 63% of operation similar to that of an ideal cell.

1. INTRODUÇÃO

O futuro da energia global é um dos assuntos considerados mais preocupantes pela comunidade científica, uma vez que a energia desempenha um papel fundamental na qualidade da vida humana. Aliada a este fato, existe uma forte preocupação com o meio ambiente para as futuras gerações, em função das possíveis consequências provenientes do efeito estufa (Smalley, 2005; Sonai, 2015).

A maior parte da energia consumida no mundo é proveniente de fontes não renováveis, das quais se destacam os combustíveis fósseis. Isto tem provocado um aumento da temperatura global de 0,7 °C, acompanhado do derretimento de geleiras glaciais, frequência de fortes tempestades e outros eventos climáticos. Desta forma, uma política energética baseada em fontes renováveis e eficientes faz-se necessária para proteger o clima e tornar as nações mais independentes de energias fósseis. Estas fontes renováveis representam uma pequena fração do fornecimento total de energia no mundo inteiro. Elas abrangem a energia eólica, solar, geotérmica, hídrica e de biomassa, sendo a energia solar a que vem recebendo destaque com uma alternativa promissora, em grande parte devido ao seu potencial energético (Sorensen, 2005; Seifried, 2010).

Uma vez que todas as formas de energia se originam, de alguma forma, da radiação emitida pelo sol, é justificável fazer bom uso desta fonte para produzir eletricidade, pois até mesmo uma pequena fração de luz solar poderia ser convertida em uma forma de energia alternativa e utilizável. Atualmente, grande parte das tecnologias utilizadas para armazenar a energia solar são baseadas num fenômeno denominado “efeito fotovoltaico”, pelo qual uma corrente elétrica é produzida quando um material é exposto à luz. É o que acontece quando as células solares entram em contato com a luz, e, por isso, são consideradas uma das conquistas mais bem-sucedidas da ciência dos materiais. (Sorensen, 2005; Delorme, 2004).

Cerca de 95% das células solares produzidas no mundo são compostas de silicone cristalino como material semicondutor, no qual os fótons da luz solar colidem com os elétrons livres dos átomos, permitindo que eles fluam livremente através do material para produzir eletricidade. Células que utilizam outros materiais semicondutores, como cádmio e telúrio, também foram confeccionadas. No entanto, existe um custo agregado à produção destas células pelo fato de utilizarem materiais de difícil acesso. Uma alternativa de baixo custo e alta eficiência de conversão da energia solar, em uma forma similar aos dispositivos convencionais produzidos com silício, são as células solares sensibilizadas com corantes (DSSC, do inglês Dye-sensitized Solar Cells). Esse tipo de célula utiliza um suporte mecânico coberto com óxidos condutores transparentes, filmes semicondutores (geralmente de dióxido de titânio, TiO₂), um sensibilizador absorvido pela superfície do semicondutor, um eletrólito contendo um intermediário redox e um contra eletrodo capaz de regenerar o intermediário redox (Delorme, 2004; Nazeeruddin, 2011; Wang, 2013).

Levando em consideração que diferentes materiais interagem de maneira particular com a luz e a eficácia da célula solar dependerá do tipo de material a ser utilizado, este projeto tem como objetivo verificar a eficiência do uso de suco de framboesa e extratos de flores de hibisco como tinturas para DSSCs, investigar a interação dessas tinturas com o material semicondutor, TiO_2 , e comparar a eficiência das células produzidas com as células do kit comercial “Man Solar” através da caracterização eletroquímica das mesmas (Grätzel, 2003; Fonash 2010).

2. METODOLOGIA

2.1. Preparação de Células Solares a Partir do Kit Man Solar

Os eletrodos das células tiveram a camada de óxido condutora identificada com um multímetro em resistência de 200Ω , verificando ambos os lados da superfície vítrea, até que um valor diferente de 1,0 fosse registrado. Os eletrodos negativos foram limpos com 2 ou 3 gotas de etanol e tiveram as extremidades cobertas com fita adesiva de 2 mm. Em seguida, foram depositadas 2 a 3 gotas da suspensão de TiO_2 e espalhadas sobre a superfície do eletrodo com uma lâmina de vidro. Estes eletrodos foram levados a um forno mufla na temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, para calcinação e obtenção da fase cristalina Anatase do TiO_2 . Com o auxílio de um lápis, foi depositada uma camada de grafite sobre os eletrodos positivos.

2.2 Preparação de Suspensões de TiO_2 , Corantes e Tingimento do Eletrodo Negativo

Aproximadamente 1,3 g de dois tipos de dióxido de titânio (Degussa P-25; Sigma-Aldrich® e pigmento; Millenium®) foram pesados em frascos amostradores. A estes frascos foram adicionados os seguintes solventes: ácido nítrico (HNO_3), metanol (CH_3OH) e etileno-glicol (EG) da Merck®. Em seguida, os frascos foram tampados e agitados até que uma solução homogênea fosse obtida. As soluções foram levadas a um banho ultrassônico (Lindberg/Blue, Thermo Scientific™) por 30 minutos. Ao final foram preparadas seis suspensões, que foram utilizadas como um substituto para a suspensão fornecida pelo kit Man Solar, cujo solvente é ácido acético (HAc) diluído.

Para preparação dos corantes 1,5 g de flores de hibisco foram adicionados a um béquer contendo 50 mL de água a 110°C . Para produzir o suco de framboesa, foram utilizados aproximadamente 36 g da fruta, que foi macerada e filtrada. Os eletrodos negativos foram retirados do forno mufla, e resfriados à temperatura ambiente. Posteriormente, foram colocados em placas de Petri contendo as tinturas, onde permaneceram submersos por 10 min, ou até que houvesse mudança da coloração do material semicondutor de branco para roxo ou violeta.

2.3 Montagem da Célula Solar

Os eletrodos positivo e negativo foram colocados juntos, com o auxílio de um clipe de papel. Foram colocadas de 2 a 3 gotas de um eletrólito de iodo (I^-/I_3^-) que migrou através da célula por capilaridade. Atenção especial foi dada à presença de bolhas, que tiveram de ser

eliminadas para que a superfície da camada semicondutora permanecesse plana.

2.4 Determinação da Corrente e Voltagem das Células Solares

As medidas de corrente e voltagem, produzidas pelas células solares quando expostas à luz, foram obtidas utilizando uma lâmpada de halogênio (18 W), que foi suspensa a uma altura de 30 cm com o auxílio de um suporte universal. Além desta, outras medidas foram realizadas sob luz ambiente (do laboratório) e no escuro. Cada célula foi individualmente conectada a um multímetro, com o auxílio de fios com garras “jacarés” em cada extremidade. Um multímetro foi adicionado ao circuito, conectando-o a uma caixa de resistência, cuja função foi variar a voltagem e corrente relativas à Lei de Ohm. A região de resistência variou de 6000 k Ω , a máxima região de resistência determinada experimentalmente. As variações foram observadas e os valores foram anotados para posterior obtenção de curvas de corrente por voltagem (IV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimização da Fabricação de Células Solares

Foram fabricadas 12 células solares incluindo as fabricadas com o material disponibilizado pelo kit Man Solar e com as suspensões utilizando dois diferentes tipos de TiO₂: Degussa P-25 e pigmento.

Observou-se que as células que apresentaram superfícies mais planas e uniformes foram aquelas fabricadas com os solventes metanol e ácido nítrico concentrado. Etilenoglicol foi igualmente testado, no entanto, é um solvente de difícil secagem e não pode ser submetido ao forno mufla por entrar facilmente em combustão. Aliado a isso, as camadas supercondutoras utilizando este solvente não apresentaram absorção da tintura. Por outro lado, as células produzidas a partir do kit Man Solar apresentaram uma camada plana e coloração violeta após serem tingidas com os corantes, permitindo que o eletrólito redox fosse espalhado pela célula de maneira uniforme.

A célula feita com ácido nítrico como solvente, produziu uma voltagem maior que aquela produzida pelo kit Man Solar. Enquanto a primeira produziu uma energia de 430 mV, a segunda produziu 400 mV. As duas células foram submetidas à mesma intensidade de luz da lâmpada de halogênio. Contudo, a camada do óxido não ficou tão uniforme quando comparada à da célula do kit Man Solar. As segundas células solares que produziram melhor energia foram aquelas fabricadas com metanol. Este resultado pode estar relacionado com a estrutura cristalina do TiO₂, uma vez que a performance da célula solar dependerá, dentre outros fatores, da área de superfície do material mesoporoso TiO₂ (Chittibabu, 2014).

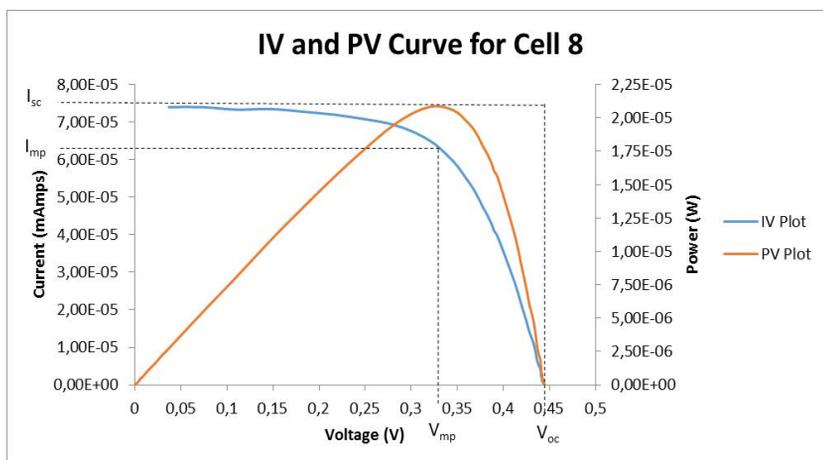
Baseando-se nestes resultados, foram selecionadas as células solares que apresentaram melhor performance, destacando-se: célula 3, que apresentou produção de energia de 355 mV; célula 6, apresentando produção de 319 mV de energia e a célula 8, apresentando 389 mV de produção de energia. Desta forma, foi estabelecido que ácido

nítrico concentrado e ácido acético diluído são os solventes que produzem melhores superfícies semicondutoras. É importante ressaltar que o solvente exerce uma importante influência na eficiência do TiO₂, pois quando um ácido é utilizado, seus prótons podem ser absorvidos na superfície do eletrodo, melhorando a coleta de elétrons e promovendo a ligação da tintura com o TiO₂ (Sedghi, 2012).

3.2 Caracterização Eletroquímica

O processo de caracterização de uma célula solar envolve medir a corrente e a capacitância como uma função de uma voltagem de corrente direta aplicada. Desta forma, são obtidas curvas de corrente em função da voltagem (IV) e potência em função da voltagem (PV), como ilustra a Figura 1, que mostra a melhor curva IV e PV obtidas, relacionadas à célula 8 (Sometric, 2011).

Figura 1 – Curvas IV e PV para células solar 8, feita com o kit Man Solar utilizando suco de framboesa como corante.



Estas curvas foram obtidas sob uma lâmpada de halogênio (15 W), onde o potencial máximo (P_{max}) gerado pela célula é o ponto mais alto da curva PV. Para esta célula o valor encontrado para P_{max} foi de $2,10 \times 10^{-5}$ W. Uma vez conhecido este parâmetro, foi possível determinar a eficiência da conversão da célula solar (η), utilizando a equação 1, que relaciona P_{max} com o potencial aplicado pela lâmpada sobre a célula (P_{in}), cujo valor determinado experimentalmente foi de $3,68 \times 10^{-3}$ W. Assim, obteve-se 0,57% de eficiência, resultado que sugere que a interação entre o corante e o material semiconductor não foi eficiente. (SOLMETRIC, 2011).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 \tag{1}$$

Para determinar o fator de preenchimento (FP, quadricularidade da curva), outros parâmetros como corrente e voltagem na potência máxima (I_{mp} e V_{mp}), corrente de curto-circuito (I_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}), foram encontrados a partir da curva PV para a célula 8. Uma vez determinados, é possível calcular o FP através da Equação 2, que fornece um valor da performance de funcionamento da célula (Sometric, 2011).

$$FP = \frac{(I_{mp})(V_{mp})}{(I_{sc})(V_{oc})} \quad (2)$$

O valor de FP encontrado para a célula 8 foi de 0,63, o que significa que ela é cerca de 63% similar a uma célula ideal. É importante ressaltar que nem sempre células que apresentam curvas IV e PV com maior idealidade e melhores valores de FP, serão as que têm maior eficiência de conversão. Para fins comparativos, os valores de FP, energia produzida (mV) e eficiência de conversão, quando aplicável, também foram obtidos para as demais células e estão dispostos na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição, produção de energia e comparação da Eficiência entre as Células Solares

Nº. da Célula	Composição da Célula	Energia Produzida (mV)	FP (Lâmpada de Halogênio)	P _{max} Lâmpada de Halogênio (W)	Eficiência de Conversão (%)
1	Kit Man Solar, HAc – Hibisco	300	N/A	N/A	N/A
2	Kit Man Solar, HAc – Framboesa	303	0,55	6,25x10 ⁻⁵	1,97
3	Kit Man Solar, HAc – Hibisco	355	N/A	N/A	N/A
4	Kit Man Solar, HAc – Hibisco	256	N/A	N/A	N/A
5	Kit Man Solar, HAc – Framboesa	331	N/A	N/A	N/A
6	Pigmento Millenium, HNO ₃ – Hibisco	319	0,38	6,06x10 ⁻⁵	2,30
7	P25 Degussa, HNO ₃ – Framboesa	273	N/A	N/A	N/A
8	Kit Man Solar, HAc – Framboesa	389	0,63	2,1x10 ⁻⁵	0,57
9	Pigmento, CH ₃ OH – Hibisco	23	N/A	N/A	N/A
10	P25 Degussa, EG – Framboesa	129	0,37	1,21x10 ⁻⁷	0,005
11	P25 Degussa, CH ₃ OH – Hibisco	293	N/A	N/A	N/A
12	Pigmento Millenium, EG – Hibisco	92	N/A	N/A	N/A

De acordo com a tabela 1, a célula que apresentou melhor eficiência de conversão foi a de número 6, mesmo com seus valores de FP e P_{\max} inferiores às demais. Ela apresentou uma superfície de semiconductor homogênea e plana, similar àquelas do kit comercial. Os baixos valores de FP para as células 6 e 10 indicam que houve pouca absorção da tintura pelo semiconductor, pois quando seus elétrodos foram removidos da tintura, eles não apresentaram absorção da mesma, que deveria ser acompanhada de uma mudança da sua coloração. Nas demais células não foi possível obter o valor de eficiência de conversão, por estas não apresentarem curvas IV e IP que possibilitassem as medidas (Sonai, 2015).

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que é possível produzir células solares utilizando materiais de baixo custo, como os corantes produzidos a partir de flores de hibisco e suco de framboesa. O uso de produtos da região, tais como açai e camu-camu, pode ser viável, uma vez que os mesmos possuem antocianinas, característica associada à atividade dos corantes orgânicos para as células solares. Estudos sobre a interação entre essas tinturas e os materiais semicondutores devem ser realizados no intuito de definir o melhor tipo corante.

REFERÊNCIAS

- CHITTIBABU, K. G. Titanium Oxide Nano Colloids for Dye Sensitized Solar Cells and other Applications. **GCell, G24 Cell**, 1, 2014.
- DELORME, D. **Lesson and Lab Activity with Photovoltaic Cells**. CCMR Educational Programmes, 2004.
- FONASH, S. J. **Solar Cell Device Physics**. 2 Edition. USA: Elsevier, 2010.
- GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 4, p. 145–153, 2003.
- NAZEERUDDIN, M. K.; BARANOFF, E.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. **Solar Energy**, 85, p. 1172–1178, 2011.
- SEDGHI, A.; MIANKUSHKI, H. N. Influence of TiO₂ Electrode Properties on Performance of Dye Sensitized Solar Cells. **Int. J. Electrochem. Sci.**, 7, p.12078-12089, 2012.
- SEIFRIED, D.; WITZEL, W. **Renewable Energy – The Facts**. London: Earthscan, 2010.
- SMALLEY, R. E. MRS Bulletin, June, 30, p. 412. 2005.
- SOMETRIC. Guide to Interpreting IV Curve Measurements for PV Arrays. Application Note PVA-600-1, 2011.
- SONAI, G. G.; et al. Células solares sensibilizadas por corantes naturais: um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, 38, p. 1357-1365, 2015.
- SORENSEN, B. **Renewable Energy – Its physics, engineering, use, environmental impacts, economy and planning aspect**. 3 Edition. USA: Elsevier. 2005.
- WANG, X.; WANG, Z. M. **High Efficiency Solar Cells: Physics, Materials and Devices**. Volume 190. Chine: Springer, 2013.