

**RAFAEL THEISEN**

**CORANTES NATURAIS DE BATATA-DOCE ROXA E  
FRUTAS TROPICAIS APLICADOS EM CSSC**

**MESTRADO EM  
BIOENERGIA**

**GUARAPUAVA-PR**

**2022**

**RAFAEL THEISEN**

**CORANTES NATURAIS DE BATATA-DOCE ROXA E  
FRUTAS TROPICAIS APLICADOS EM CSSC**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof(a). Dr(a). Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Orientador

GUARAPUAVA-PR

2022

**RAFAEL THEISEN**

**CORANTES NATURAIS DE BATATA DOCE-ROXA E  
FRUTAS TROPICAIS APLICADOS EM CSSC**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em \_\_\_\_ de \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_.

Prof. Dr. Gideã Taques Tractz - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Cyntia Beatriz Furstenberger - UNICENTRO

Prof(a). Dr(a). Paulo Rogério Pinto Rodrigues

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2022

Catálogo na Publicação  
Rede de Bibliotecas da Unicentro

T377c Theisen, Rafael  
Corantes naturais de batata-doce roxa e frutas tropicais aplicados em  
CSSC / Rafael Theisen. -- Guarapuava, 2022.  
vi, 68 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,  
Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Área de Concentração:  
Energias Renováveis, 2022.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
Banca examinadora: Gideã Taques Tractz, Cyntia Beatriz Furstenberger

Bibliografia

1. Energias renováveis. 2. Sustentabilidade. 3. Inovação tecnológica. I.  
Título. II. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

CDD 333.7

## ***Dedicatória***

*“Ensinou a amar a vida, não desistir de lutar, renascer da derrota, renunciar às palavras e pensamentos negativos. Acreditar nos valores humanos e a ser otimista. Aprendi que mais vale tentar do que recuar... Antes acreditar que duvidar, o que vale na vida não o ponto de partida e sim nossa caminhada.”*

Cora Coralina

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu Orientador Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues pela oportunidade de ser seu orientado, pela amizade construída nesse período do mestrado.

Ao Prof. Dr. André L. Gallina pela coorientação e pela parceria na trajetória até aqui.

A minha família, meus pais Paulo e Eliane. Aos meus irmãos, Eduardo e Luana. Minha namorada Carol, pelo incentivo e ajuda nos momentos difíceis. Ao meu Tio Vilmar Luiz Lermen e AGRODOIA pelo esforço em enviar a Murta e o Cambuí lá de Pernambuco para que pudesse utilizar na pesquisa. Muito obrigado por tudo!

Aos amigos do GPEL, Letícia, Aninha e principalmente ao Gideã pela força e suporte na pesquisa, foi muito importante ter vocês por perto nas horas de descontração e longas conversas sobre os assuntos mais variados no lab.

Ao GPEL, UNICENTRO e ao Programa de Pós-graduação em Bioenergia pelo apoio concedida para que conseguisse mais esta conquista.

Em especial a Capes pela bolsa de estudos.

E a todos que de maneira direta e indireta participaram desse momento especial em minha vida!

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
1. INTRODUÇÃO .....	7
2. OBJETIVOS .....	9
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	10
3.1. Células Solares Sensibilizadas por corantes (CSSC): .....	10
3.2. Corantes Utilizados em Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC).....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. Obtenção dos produtos naturais e Extração de Antocianinas.....	24
4.2. Obtenção dos Filmes de TiO <sub>2</sub> .....	26
4.3. Elaboração dos contra eletrodos .....	26
4.4. Técnicas de Caracterização .....	27
4.4.1. Caracterização dos Corantes .....	27
4.4.2. Caracterização da fotoeletroquímica das CSSC .....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1. Caracterização dos Corantes Naturais .....	31
5.2. Caracterização das Células Solares Sensibilizadas com Corantes Naturais (CSSC) .....	35
5.2.1. Fotocronoamperometria.....	35
5.2.2. Recombinação eletrônica .....	43
6. CONCLUSÕES .....	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de a) Efeito Fotovoltaico e b) Efeito Fotoelétrico. .....	11
Figura 2 - Representação das Bandas de Energia em metais, semicondutores e isolantes. .....	14
Figura 3 - Dispositivos solares e sua evolução ao longo dos anos.....	15
Figura 4 – Ilustração esquemática de funcionamento de uma CSSC, formadas por TiO <sub>2</sub> + corante, eletrólito de iodeto/triodeto. Reações que ocorrem: Fotoexcitação, Injeção, Transporte, Difusão, Regeneração e reações de Recombinação. ....	16
Figura 5 - Di-tetrabutylamônio-cis-bis(isotiocianato)bis(2,2-bipiridil-4,4, dicarboxilato)-N719. ....	18
Figura 6 - Estrutura molecular do cátion Flavílico.....	21
Figura 7 – Estrutura molecular da Cianidina-3-glicosídeo.....	22
Figura 8 - Materia para extração de antocianinas para uso com corante em CSSC.....	24
Figura 9 - Corantes extraídos e representação da nomenclatura da diluição.....	25
Figura 10 - Esquema de preparo do fotoanodo.....	26
Figura 11 - Representação da montagem das CSSC em formato de sanduíche.....	27
Figura 12 - Potenciostato Zahner utilizado para medidas fotoeletroquímica.....	29
Figura 13 - Espectros no infravermelho dos extratos concentrados da Ameixa Nacional, Cambuí, Murta, Ameixa Importada e Batata-doce Roxa. ....	31
Figura 14 – Espectros de UV-Vis para os corantes extraídos da Batata-doce Roxa, Ameixa Preta Nacional, Ameixa Preta Importada, Murta e do Cambuí. ....	33
Figura 15 - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Murta A e B, com iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> .....	35
Figura 16 Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos do Cambuí A e B, com iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> .....	36
Figura 17 - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Batata-doce roxa A e B, com iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> . ....	36
Figura 18 - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Ameixa preta nacional A e B, com iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> . ....	37
Figura 19 - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Ameixa preta importada A e B, com iluminação de 100 mW cm <sup>-2</sup> .....	37



Figura 20 - Curvas $j - V$ para os extratos da Murta A e B, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	40
Figura 21 - Curvas $j - V$ para os extratos de Cambuí A e B, sob iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	40
Figura 22 -Curvas $j - V$ para os extratos da Batata-doce Roxa A e B, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	41
Figura 23 -Curvas $j - V$ para os extratos da Ameixa nacional A e B, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	41
Figura 24 - Curvas $j - V$ para os extratos da Ameixa Importada A e B, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	42
Figura 25 - Decaimento de Carga para os dispositivos em estudo, (X) dispositivos sensibilizados com extratos em concentração máxima e em (Y) com extratos diluídos em 50%.....	44
Figura 26 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos tratados com os corantes da Murta (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ sob perturbação de $10 \text{ mV}$ .....	45
Figura 27 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com os corantes a base do Cambuí (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ sob perturbação de $10 \text{ mV}$ .....	46
Figura 28 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes da Batata doce roxa (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ sob perturbação de $10 \text{ mV}$ .....	46
Figura 29 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes de ameixa preta Nacional (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ sob perturbação de $10 \text{ mV}$ .....	47
Figura 30 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes da Ameixa Preta Importada (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ sob perturbação de $10 \text{ mV}$ .....	47
Figura 31 - Típico diagrama de Nyquist para uma CSSC.....	48
Figura 32 - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da Murta, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.....	50
Figura 33 - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes do cambuí, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.....	50
Figura 34 - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da Batata-doce Roxa, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.....	50
Figura 35 - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da ameixa preta importada, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.....	51

Figura 36 - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da ameixa preta nacional, (X) ângulo de fase e (Y) Bode. ....	51
Figura 37 - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Murta, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	53
Figura 38 - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes do Cambuí, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	53
Figura 39 - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Batata-doce Roxa, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ..	53
Figura 40 - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Ameixa Preta Nacional, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	54
Figura 41 - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Ameixa Preta Importada, com iluminação de $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estado da arte utilizando corantes naturais em CSSC.....	19
Tabela 2 – Proposição de grupos funcionais presentes nos corantes em estudo. ....	32
Tabela 3 - Concentração de antocianinas monoméricas, expressas como equivalentes de cianidina-3-glicosídeo em $\text{mg L}^{-1}$ .....	34
Tabela 4 - Eficiência fotocroamperométrica para os corantes em estudo. ....	38
Tabela 5 – Parâmetros foto eletroquímicos para as células sensibilizadas com os corantes naturais em estudo.....	42
Tabela 6 - Valores de resistividade para a transferência de carga nos dispositivos estudados. ....	52
Tabela 7 - Tempos de ejeção e transporte $\tau_r$ e $\tau_e$ para os dispositivos sensibilizados com os corantes em estudo.....	55

## RESUMO

THEISEN, Rafael. Corantes Naturais De Batata Doce-Roxa E Frutas Tropicais Aplicados Em CSSC. 2020. **Dissertação** (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2022.

A busca por tecnologias que propiciem a redução da dependência de combustíveis fósseis como fonte de energia primária vem se intensificando nos últimos anos, por meio da conversão fotovoltaica tem posição de destaque por apresentar uma baixa manutenção, longa vida útil, possibilidade de ser instalada em lugares remotos e também por ser uma forma de energia limpa. A principal tecnologia nesse setor, as células construídas com base em silício têm alto valor no custo de implantação. Para buscar formas mais acessíveis, novos projetos, como as células solares de terceira geração, vêm ganhando destaque. São tecnologias emergentes, e dentre elas estão as células solares sensibilizadas por corante (CSSC). Podem apresentar vantagens em relação ao custo de produção, versatilidade e diversidade de materiais que podem ser empregados em sua fabricação. Nestas células, são utilizados óxidos semicondutores, como  $\text{TiO}_2$ , combinados com sensibilizadores orgânicos (corantes). Os corantes sintéticos como o N719 têm alto valor agregado a sua síntese e comercialização e com a finalidade de redução dos custos, outra classe de corantes pode ser utilizada, sendo extraída de flores e frutos. Na diversidade de plantas, muitas produzem metabólitos como os flavonoides, antocianinas e carotenoides que nas plantas auxiliam contra raios ultravioletas, absorvendo a luz solar. Estas moléculas apresentam grupos cromóforos com característica de fotossensibilidade, e isso permite sua utilização nas CSSC. Este trabalho de dissertação, tem por objetivo avaliar a eficiência de CSSC com corantes naturais extraídos das amostras “*in-natura*” presentes no epicarpo (casca) da Ameixa Preta Nacional (*Prunus domestica* L.), da casca da Ameixa Preta Importada (*Prunus salicina* L.), da casca da Batata-doce Roxa (*Ipomoea Batatas* L. Lam.), da casca do Cambuí (*Myrciaria Myrciaria tenella*) e também com o fruto da Murta (*Eugenia gracilima Kiaersk*). Para a extração utilizou-se solução 70/30% metanol/água (v/v), essa acidificada 3% com ácido cítrico (m/v). Para cada amostra realizou-se extração das substâncias corantes na proporção 1:1 (m/v), afim de obter extratos concentrados, um segundo teste realizado para o mesmo extrato diluído em 50% sua concentração. Para os extratos realizou-se: quantificação das antocianinas pelo método de pH diferencial, testes de Espectroscopia de UV-Vis com absorção 510nm e Espectroscopia de Transformada de Fourier (IV-TF). Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Extração de carga em função do tempo. Os efeitos de recombinação eletroquímica foram estudados pelas técnicas de Espectroscopia de Foto-corrente com Intensidade Modulada (IMPS) e Espectroscopia de Foto-voltagem com Intensidade Modulada (IMVS). Os dispositivos fotovoltaicos foram caracterizados por Fotocronoamperometria, Curvas de Densidade de Corrente vs potencial (j-E) as CSSC que se destacaram foi para Ameixa preta nacional A apresentando  $J_{cc}= 0,482\text{mA cm}^{-2}$ ,  $E_{ca}= 0,495\text{V}$ ,  $FF= 0,374$  e  $\eta= 0,0892\%$  de eficiência para a metodologia estudada.

**Palavras-Chave:** Energias renováveis, Sustentabilidade, Inovação tecnológica.

## ABSTRACT

THEISEN, Rafael. Natural Colorings of Purple Sweet Potatoes and Tropical Fruits Applied in CSSC. Dissertation (Master in Bioenergy) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava-PR. 2022.

The search for technologies that facilitate the reduction of dependence on fossil fuels as a primary energy source has been intensifying in recent years, through photovoltaic conversion has a prominent position for presenting low maintenance, long useful life, possibility of being installed in places remote areas and also because it is a form of clean energy. The main technology in this sector, cells built on silicon base have a high value in the cost of implantation. In order to seek more accessible ways, new projects, such as third-generation solar cells, are gaining prominence. These are emerging technologies, and among them are dye-sensitized solar cells (DSSC). They may have advantages in relation to the cost of production, versatility and diversity of materials that can be used in their manufacture. In these cells, semiconductor oxides such as  $\text{TiO}_2$  are used, combined with organic sensitizers (dyes). Synthetic dyes such as N719 have a high added value to their synthesis and distribution and, in order to reduce costs, another class of dyes can be used, being extracted from flowers and fruits. In plant diversity, many metabolites caused such as flavonoids, anthocyanins and carotenoids that in plants help against ultraviolet rays, absorbing sunlight. These have chromophore groups with photosensitivity characteristics, and this allows their use in DSSC. This dissertation aims to evaluate the efficiency of DSSC with natural dyes extracted from “in-natura” samples present in the epicarp (peel) of the National Black Plum (*Prunus domestica* L.), the skin of the Imported Black Plum (*Prunus salicina* L.), from the bark of the Purple Sweet Potato (*Ipomoea Batatas* L. Lam.), from the bark of Cambuí (*Myrciaria Myrciaria tenella*) and also from the fruit of Myrtle (*Eugenia gracilima* Kiaersk). For use, a 70/30% methanol/water (v/v) solution is used, which is acidified at 3% with citric acid (m/v). For each sample, the screening of coloring substances was carried out in the proportion 1:1 (m/v), in order to obtain concentrated extracts, a second test was carried out for the same extract diluted in 50% of its concentration. For the extracts, the following were performed: quantification of anthocyanins by the differential pH method, UV-Vis Spectroscopy tests with 510nm absorption and Fourier Transform Spectroscopy (FT-IR). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Charge Extraction as a function of Time. The effects of electrochemical recombination were observed by Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS) and Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy (IMVS). The photovoltaic devices were characterized by Photochronoamperometry, Current Density Curves vs Potential (j-V) the DSSC that stood out was for Plum A, showing  $J_{sc}=0.482\text{mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}=0.495\text{V}$ ,  $FF=0.374$  and  $\eta=0.0892\%$  efficiency for the studied methodology.

**Keywords:** Renewable energies, Sustainability, Technological innovation.

# 1. INTRODUÇÃO

A partir da segunda revolução industrial, o uso de energia elétrica e petróleo como forças motrizes para a maioria das máquinas, proporcionou maior produção de alimentos e bens de consumo e conseqüentemente um estilo de vida totalmente diferente do vivido até então. Uma consequência negativa é a elevação na concentração de poluentes que promovem o efeito estufa na atmosfera, pela emissão dos gases gerados na combustão dos combustíveis fósseis, causando alterações climáticas marcantes.

Tecnologias para obtenção de energia elétrica vêm sendo desenvolvidas, as principais são a Hidráulica; Termelétricas (Gás Natural, Petróleo, Carvão); Nuclear; Biomassa; Eólica; Solar; Geotérmica; Marítima (ou Ondomotriz); e Biogás. A busca por tecnologias, que propiciem redução da dependência de combustíveis fósseis como fonte de energia primária vem se intensificando levando a situação ambiental em consideração. A preocupação quanto a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias estão direcionados para fontes renováveis.

No Brasil, a energia produzida por hidrelétricas é a sua principal fonte de energia. Apesar das usinas hidrelétricas utilizarem um recurso natural, renovável e que "não polui" o ambiente, esse tipo de instalação altera a paisagem, inundam áreas verdes, além de muitas famílias serem deslocadas de suas residências para ceder lugar à construção da barragem. Em 2018, segundo a Resenha Energética Brasileira, emitida pelo Ministério de Minas e Energia, demonstrou que a Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE) ficou em 636,4 TWh, montante 1,7% superior ao de 2017 (625,7 TWh) (MME, 2019).

Nos últimos anos, tem ganhado campo o aproveitamento da energia proveniente do sol, que é considerada como uma das fontes de energia com maior abundância. O aproveitamento dessa energia ocorre de maneira limpa, possuindo um grande potencial para contribuir no enfrentamento aos problemas de abastecimento energético.

A utilização da energia solar manifesta muitas vantagens, como baixa manutenção, vida útil prolongada de até 20 anos, possibilidade de ser instalada em qualquer lugar e é uma energia limpa e também livre de ruídos (DANTAS; POMPERMAYER, 2018). A tecnologia dominante no mercado são células solares fabricadas a partir do silício mono e policristalino, visto que este apresenta a mais alta eficiência de conversão de energia, 24,5% em pesquisas (RIBEIRO et al., 2016). Valor alto quando comparado ao limite termodinâmico para conversão de energia que este tipo de célula apresenta, de 30%, conhecido como limite de Shockley-Queisser (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Entretanto, alcançando eficiência média de 15% para as

células comerciais (GREEN et al., 1999).

As células construídas com base em silício têm alto valor no custo de implantação. Para buscar formas mais acessíveis, surgem novos projetos como as células solares de terceira geração, ditas tecnologias emergentes. Dentre elas, as células solares sensibilizadas por corante (CSSC) podem apresentar vantagens em relação ao baixo custo de produção, versatilidade e diversidade de materiais que podem ser empregados em sua fabricação. Basicamente, nestas células são utilizados óxidos semicondutores, como  $TiO_2$ , combinados com sensibilizadores orgânicos (corantes).

Nessa categoria, usam-se corantes sintéticos e naturais. Os corantes sintéticos como os baseados em Rutênio têm alto valor agregado a sua síntese e comercialização, com a finalidade de redução dos custos, outra classe de corantes pode ser utilizada, sendo extraída de flores e frutos. Na diversidade de plantas, muitas produzem metabólitos como os flavonoides, carotenoides, betalainas e antocianinas para nas plantas auxiliar na proteção contra raios ultravioletas, absorvendo a luz solar. Estas moléculas apresentam grupos cromóforos com caráter de fotossensibilidade, e isso permite sua utilização nas CSSC.

Este trabalho de dissertação, tem por finalidade avaliar a eficiência das CSSC com corantes naturais extraídos das amostras “*in-natura*” presentes na Ameixa Preta Nacional (*Prunus domestica* L.), da Ameixa Preta Importada (*Prunus salicina* L.), Batata-doce Roxa (*Ipomoea Batatas* L. Lam.), do Cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg) e também com a Murta (*Eugenia gracilima* Kiaersk).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral:

Avaliar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos sensibilizados por corantes naturais extraídos da Ameixa Preta Nacional (*Prunus domestica* L.), da Ameixa Preta Importada (*Prunus salicina* L.), Batata-doce Roxa (*Ipomoea Batatas* L. Lam.), do Cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg) e também com a Murta (*Eugenia gracilima* Kiaersk).

#### 2.1.1. Objetivos Específicos:

- Estudar o comportamento eletroquímico dos diferentes extratos em CSSC de FTO/TiO<sub>2</sub>/corante natural e eletrólito/Pt/FTO;
- Avaliar o efeito da concentração dos corantes estudados como foto-sensibilizadores em CSSC;
- Caracterizar físico-quimicamente as CSSC produzidas com os corantes naturais estudados.



### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Células Solares Sensibilizadas por corantes (CSSC):

A radiação solar que chega até a camada superior da atmosfera terrestre, chamada de constante solar, possui intensidade de aproximadamente 1,4 quilowatts por metro quadrado em um segundo ( $\text{kW m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) (RIFFEL, 2019). A quantidade de radiação que chega até ao solo irá variar devido á vários fatores como localização geográfica, estação do ano e condições atmosféricas. A atmosfera é constituída de várias camadas gasosas que agem como um filtro, bloqueando a luz solar em maior ou menor intensidade, sendo agravada ainda conforme o nível de poluição local, fatores contribuem para que a máxima irradiância solar incidida sobre a superfície terrestre seja em torno de  $1.000 \text{ W/m}^2$  (1MW).

Como o Brasil está localizado entre os Trópicos de Câncer e de Capricórnio tem-se alta incidência solar o que proporciona elevado potencial de uso dessa fonte de energia. Caso, estes  $1.000 \text{ W/m}^2$  fossem convertidos em eletricidade produziria-se em poucos metros quadrados mais energia que uma grande usina hidrelétrica, como a Itaipu por exemplo, que produziu em 2020 cerca de 2,42 MW por segundo (ITAIPU, 2020). Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2021), a energia solar liderou a expansão da matriz elétrica brasileira em 2020. De acordo com os dados, considerando a soma dos setores de geração centralizada e distribuída, o sistema superou 3 GW em nova capacidade instalada ao longo do ano. A contribuição pela geração solar centralizada ultrapassou a marca de 657,89 MW instalados em 2019, chegando a 793,26 MW (ANEEL, 2021).

A atualização da matriz elétrica nacional com base em dados da Agencia Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2021) no ano de 2020 indicou que a geração fotovoltaica representou 1,7% de toda a energia elétrica gerada no país, onde ultrapassou a marca de 300 mil sistemas fotovoltaicos na geração distribuída conectados à rede. No total são mais de 389 mil unidades consumidoras beneficiadas por estes sistemas (ANEEL, 2021).

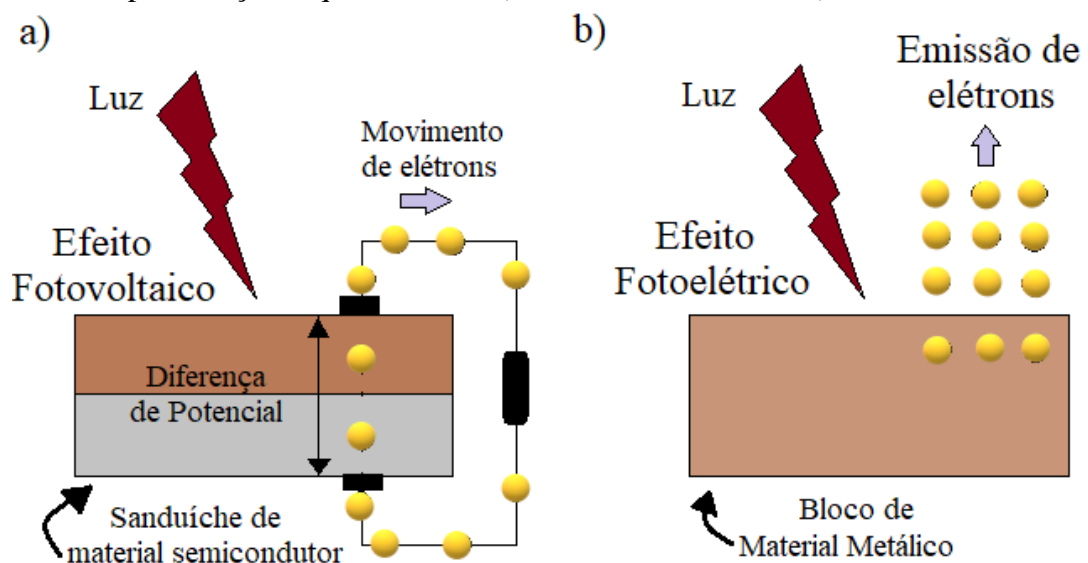
Este significativo aumento é consequência direta da implementação de incentivos governamentais para facilitar tanto a pesquisa como a comercialização de dispositivos fotovoltaicos no Brasil, onde a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) publicou a resolução Normativa nº 482/2012 que permite que os pequenos consumidores, conectados na baixa tensão, possam produzir a própria energia por meio do Sistema de Compensação de Energia Elétrica (SCEE) (BRASIL, 2012).

Reverte-se em créditos toda a energia injetada na rede, de origem obrigatoriamente

renovável. Esses créditos, portanto, são capazes de abater as componentes tarifárias que constituem a fatura de energia, representando economia na conta de luz e, de bônus, o consumo de energia limpa (RODRIGUES, 2022). Já a partir de 2023 entra em vigor a Lei 14.300/2022, onde o marco legal da geração solar distribuída, que estabelece a cobrança da tarifa de uso do sistema de distribuição para os projetos instalados a partir de 2023, garantindo isenção até 2045 para os sistemas instalados até o fim deste ano (MORAES, 2022). Para que tudo isso seja possível teve-se extensas pesquisas e estudos para obtenção de dispositivos capazes de converter a energia, fato que será abordado na sequência.

O aproveitamento da energia solar, ocorre por meio de dois fenômenos físicos: o efeito fotoelétrico e o efeito fotovoltaico. Como representado na Figura 1-b, no efeito fotoelétrico, a energia foto eletromagnética do sol, quando incidida sobre superfícies metálicas, os fótons/partículas, causando uma perturbação tornando-se em energia cinética que ejeta o elétron (BETZ, 2020). Essa energia será proporcional à frequência de emissão de fótons da luz, utilizado em diversos equipamentos onde se faz necessário a recepção de sinais externos produzindo as células fotoelétricas (ou fotocélulas) responsáveis por transformar a energia luminosa em energia elétrica. Presentes em nosso cotidiano, em sistemas de segurança e alarmes, em controles remotos por infravermelhos, no cinema, em interruptores automáticos para iluminação de vias públicas, no processo industrial e em fotômetros de máquinas fotográficas (BERNARDES et al., 2006).

**Figura 1** – Representação esquemática de a) Efeito Fotovoltaico e b) Efeito Fotoelétrico.



Fonte: Adaptado de VILLALVA; GAZOLI (2012, p. 41).

O fenômeno físico presente nas células solares é o efeito fotovoltaico (Figura 1-a), que consiste na conversão direta da luz solar em energia elétrica, forçando uma diferença de potencial elétrico entre dois terminais de uma estrutura, usualmente uma junção p-n dada pela junção de dois cristais semicondutores dopados com impurezas de polaridades opostas, resultando em um gradiente abrupto de concentração. Se os cristais forem do mesmo material o dispositivo é chamado de homojunção e, se os cristais forem de semicondutores diferentes, o dispositivo é de heterojunção (P. R. VERONESE, 2012).

Representado pelos dispositivos de Primeira geração baseados na tecnologia de semicondutores de óxido de silício dopados com átomos de Boro e Fósforo formando a junção p-n, neste dispositivo sob iluminação, o efeito fotoelétrico que ocorre no interior do material, gera um par elétron-buraco pela absorção de um fóton (LIMA et al., 2020). Embora seja ainda pouco representativa na matriz energética global, a indústria de foto geradores está em expansão (MORAES, 2022). A segunda geração de materiais fotovoltaicos está baseada no uso de filmes finos de semi-condutores, estes filmes finos buscam reduzir a quantidade de materiais necessárias para as produzir, bem como redução de custos. Diferentes tecnologias e materiais semicondutores como o silício amorfo, silício poli-cristalino ou micro-cristalino, telureto de cádmio e Cobre- ÍndioGálio-Selênio ("CIGS") vem sendo empregados nessa busca por novas tecnologias de conversão de energia, ainda temos as tecnologias emergentes que se encontram as CSSC (BANTAS; POMPERMAYER, 2018; ELY; SWART, 2014).

A classe das células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) foram desenvolvidas pela equipe do professor Michael Grätzel, na Suíça nos anos 90, e em homenagem, são conhecidas como células solares de Grätzel (O'REGAN; GRATZEL, 1991). Criadas com o intuito de diminuir custos, tornando acessível o uso de sistemas fotovoltaicos para uma população menos favorecida.

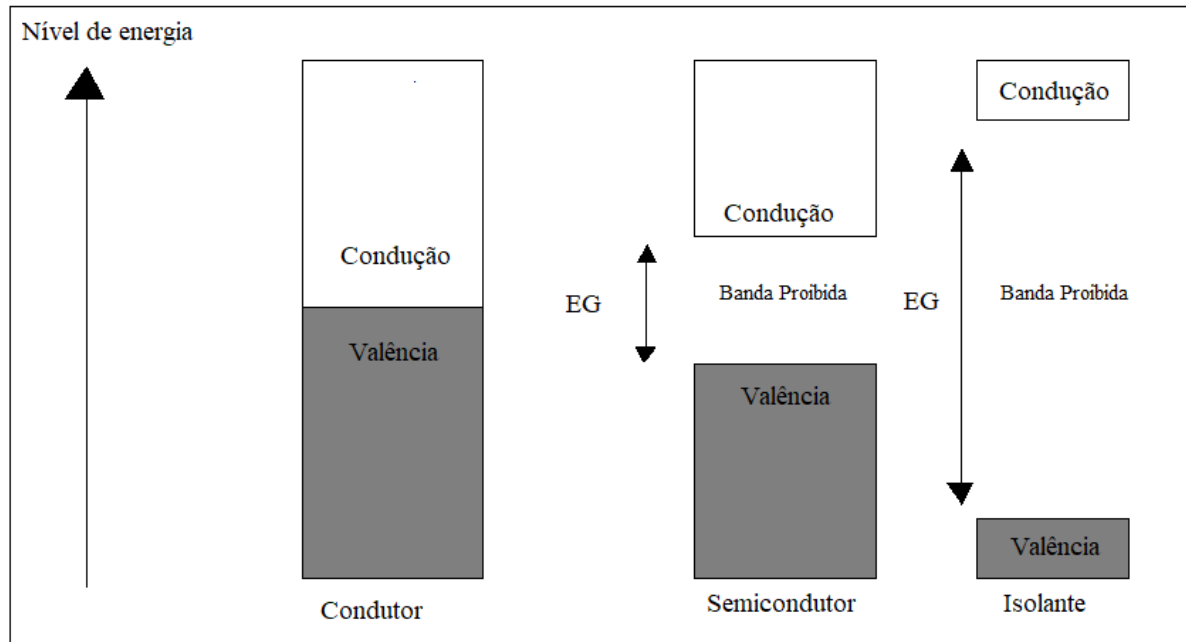
O princípio básico de funcionamento de uma CSSC é similar ao processo de conversão de energia realizado pelas plantas na fotossíntese, que também envolve a absorção da luz solar por um corante, a clorofila (SONAI et al., 2015). Nesse tipo de dispositivo fotovoltaico usa-se um semicondutor nanocristalino de elevada área superficial, sendo a este impregnado um corante fotossensível capaz de reter a luz solar e ejetar seus elétrons, gerando corrente elétrica (TRACTZ, 2019). Estas células apresentam eficiências significativas, indicando um alto potencial de aplicação, porém, os resultados práticos observados apresentam, até o momento, eficiências inferiores quando comparadas as gerações anteriores de dispositivos, pela própria natureza dos materiais e processos envolvidos nesses dispositivos (NEI DE FREITAS, 2009;

RIBEIRO et al., 2016). As três gerações de dispositivos fotovoltaicos elencados até aqui levam em sua estrutura e montagem matérias que apresentam propriedades de condução elétricas distintas.

Materiais condutores, semicondutores e também isolantes elétricos são categorizados pela característica intrínseca dos materiais em conduzir eletricidade. Os materiais condutores, como os metais, são excelentes condutores de eletricidade devido a facilidade dos átomos com 1, 2 ou 3 elétrons de valência em cedê-los, pois sua camada de valência está muito incompleta para poder completar os 8 elétrons de valência (teoria do octeto). Em materiais isolantes a condução de eletricidade é muito baixa, pois seus átomos apresentam entre 5 e 8 elétrons de valência e não cedem facilmente estes elétrons, pois a camada de valência está quase completa sendo necessário aplicar grande energia para passar elétrons da banda de valência para a banda de condução, como demonstradas na Figura 2. Os materiais utilizados em dispositivos eletrônicos são os semicondutores, que não são bons condutores e não são bons isolantes, por apresentar átomos com 4 elétrons de valência geralmente não ganham nem perdem elétrons, a exemplo Germânio (Ge) e Silício (Si), chamados também de semicondutores intrínsecos. Nesse tipo de material as propriedades elétricas são afetadas pela variação de temperatura, exposição a luz e acréscimos de impurezas (GRAÇA, 2019; P. R. VERONESE, 2012).

Na física do estado sólido, a banda de valência e a banda de condução são as bandas mais próximas do nível de Fermi e, assim, determinam a condutividade elétrica do sólido. Nos isoladores e semicondutores elétricos, a banda de valência é a faixa mais alta de energias eletrônicas na qual os elétrons estão normalmente presentes na temperatura zero absoluta existindo uma banda proibida dificultando o caminho do elétron necessitando uma energia maior para ultrapassar o nível de Fermi do material (BERNARDES et al., 2006; GUIMARAES; PARUSSULO; ARAKI, 2016).

**Figura 2** - Representação das Bandas de Energia em metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: o Autor, 2022.

Os semicondutores estão estruturados de maneira semelhante aos isolantes, a intensidade ou largura da banda proibida (Gap), possuindo a energia de gap (EG) inferior a 2 eV. Assim, por exemplo, o silício (EG = 1,1 eV) é um semicondutor, enquanto o diamante (EG = 5,5 eV) é um isolante (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012). Em semicondutores a energia (EG) necessária para superar a banda proibida (Gap) pode ser de natureza térmica ou luminosa, ocorre quando um elétron passa para a Banda de Condução, ficando na banda de valência um buraco de carga positiva, que passa a participar da condução (CORREIA; DANTAS; ANDRADE, 2017).

Para a montagem das CSSC, utiliza-se semicondutores do tipo n, estes possuem uma banda proibida ou “gap de energia” superior a 2 eV característica intrínseca do material semicondutor. Por exemplo, no TiO<sub>2</sub> (Dióxido de Titânio) semicondutor mais utilizado para montagem das CSSC, possui uma banda proibida larga com valores de EG de aproximadamente 3,2 eV, sabendo que a energia presente em um fóton emitido no comprimento do visível em 535 nm possui 2,32 eV de energia (CARUSO; OGURI, 2021), não sendo suficiente para ultrapassar a banda proibida resultando o não aproveitamento total do espectro solar (VITORETI et al., 2017). O dióxido de titânio tem por característica ser termodinamicamente estável, é preparado facilmente por suspensões coloidais e se encontra em diferentes conjunções estruturais, como a anatase, rutilo e a brookita, sendo que as duas primeiras conjunções

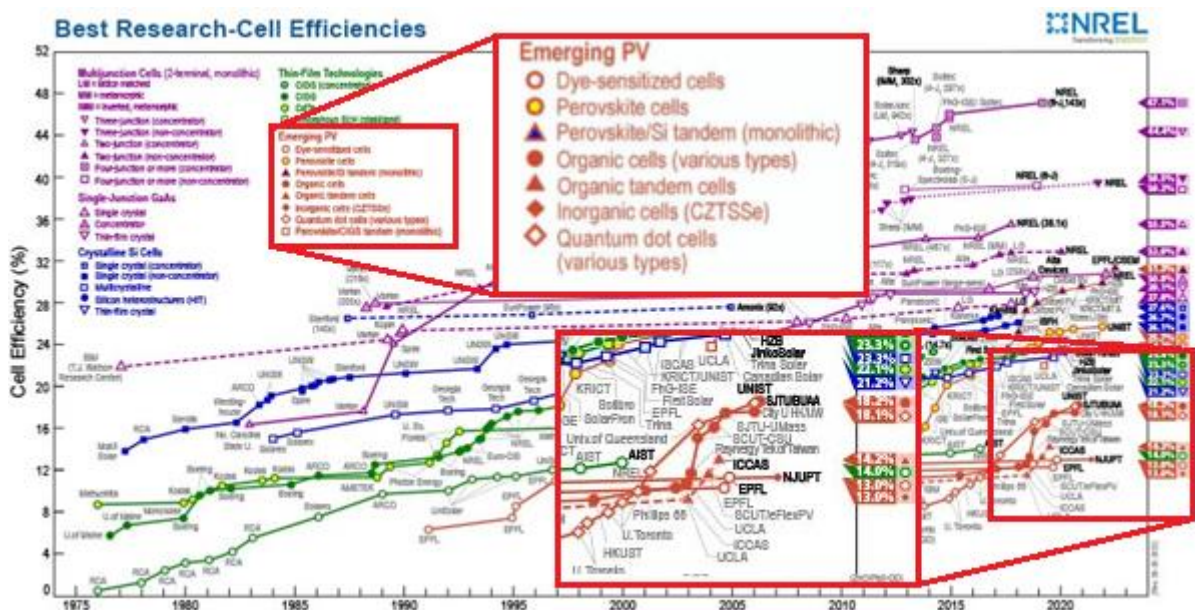
apresentam estrutura tetragonal e a última ortorrômbica (HAGFELDT et al., 2010; VITORETI et al., 2017).

A conjugação anatase, apresenta as características morfológicas adequadas para utilização em células solares. Dentre as possibilidades, esta apresenta maior área de superfície em relação as outras duas fases, e sua orientação cristalográfica diminui a possibilidade de armadilhamento de elétrons, dessa forma, se configuram como um bom semiconductor acceptor de elétrons (MUNIZ et al., 2011; VITORETI et al., 2017; WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

Adicionar um percentual de rutilo nos filmes de anatase, proporciona um aumento significativo na eficiência das CSSC, passou-se a recomendação da proporção 25% rutilo e 75% anatase, comercialmente conhecido como P-25. O P-25 ainda apresenta boa adsorção a vários substratos orgânicos maior que a fase anatase pura, devido a sua microestrutura que promove separação de cargas inibindo a recombinação eletrônica facilitando o caminho do elétron nos circuito de células solares (MUNIZ et al., 2011; SUN et al., 2015).

Estudos realizados utilizando o P-25, em dispositivos com eletrodos nanoestruturados de  $TiO_2$  responsável por injetar elétrons para o circuito externo, que alcançaram resultados de eficiência energética de 7,9%, porém atualmente, valores de até 13% são alcançados a partir da utilização de corantes sintetizados com base em porfirina de  $Zn(II)$  e eletrólitos de  $Co(II)/Co(III)$  líquidos (O'REGAN; GRATZEL, 1991; SONAI et al., 2015; TRACTZ et al., 2018).

**Figura 3** - Dispositivos solares e sua evolução ao longo dos anos.



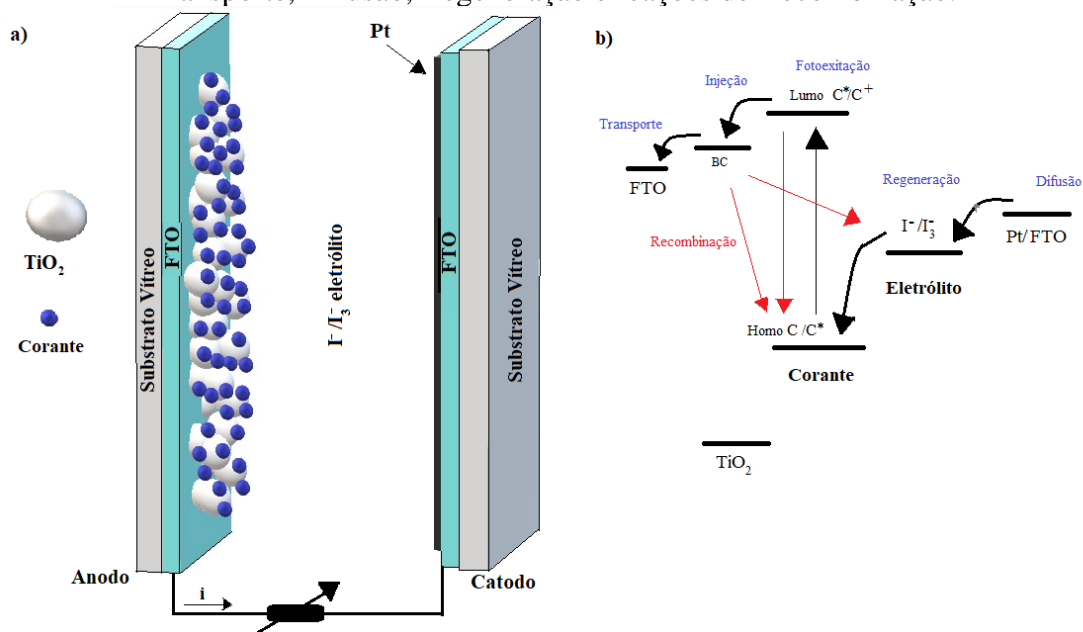
Fonte: (NREL, 2022).

As tecnologias utilizadas para a conversão de energia estão alcançando níveis de eficiência cada vez maiores, na Figura 3 pode-se acompanhar a evolução das pesquisas ao longo dos anos para os dispositivos mais estudados e as CSSC estão nesse grupo ainda com eficiências mais baixas do que as de Primeira geração (Silício) (DE SOUZA, 2019; HOSSAIN et al., 2017; O'REGAN; GRATZEL, 1991).

Na Figura 4, estão representados os principais componentes e o princípio resumido do funcionamento de uma CSSC. O dispositivo apresenta um fotoanodo, contra eletrodo e eletrólito líquido, contendo os íons  $I_3^-/3I^-$  como par redox. O Ânodo normalmente é formado pela deposição de uma camada de óxido semiconductor,  $TiO_2$ , nanocristalino sob vidro condutor transparente, que apresenta fina camada de óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: Fluorine doped Tin Oxide - FTO) (SONAI et al., 2015). O Cátodo é preparado com a deposição de platina na superfície do vidro condutor FTO (SONAI et al., 2015).

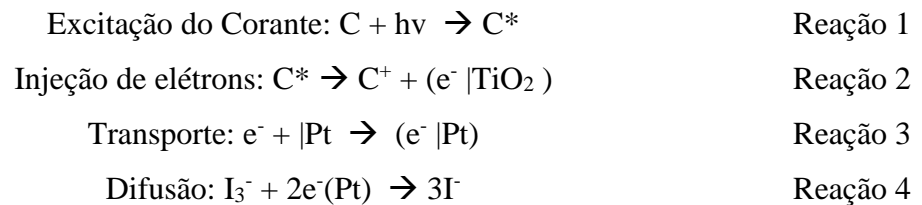
Em CSSC a separação de carga que ocorre na interface  $TiO_2$ /corante é devido a posição que existe entre os níveis de energia do óxido, do corante e do par redox. Dessa forma, o orbital LUMO, que é o orbital molecular não ocupado mais baixo, do corante sempre deve aparecer acima do nível de energia da BC do  $TiO_2$  e, o potencial de oxidação/redução do par redox, acima do HOMO, que é o orbital molecular ocupado mais alto, do corante (Figura 4) (CAHEN et al., 2000; SONAI et al., 2015; THAVASI et al., 2009).

**Figura 4** – Ilustração esquemática de funcionamento de uma CSSC, formadas por  $TiO_2$  + corante, eletrólito de iodeto/triodeto. Reações que ocorrem: Fotoexcitação, Injeção, Transporte, Difusão, Regeneração e reações de Recombinação.

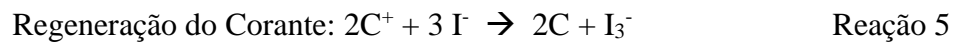


Fonte: Adaptado de TRACTZ, 2019.

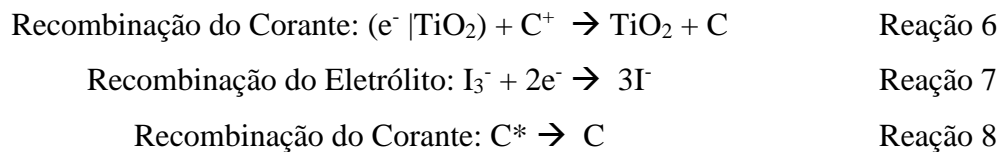
Nas CSSC sob iluminação, o corante natural (C) absorve luz (Reação 1) e passa para um nível superior de energia, conhecida como Fotoexcitação. Quando excitado é capaz de injetar elétrons na banda de condução do semiconductor (BC) (Reação 2) na sequência os elétrons foto gerados são transportados (Reação 3) pelo circuito externo onde realizam trabalho e atingem o contra eletrodo, onde os íons triiodeto ( $I_3^-$ ) são reduzidos a iodeto (I<sup>-</sup>) (Reação 4) (HAGFELDT et al., 2010; SONAI et al., 2015; THAVASI et al., 2009).



O corante oxidado é então regenerado devido a sua redução pelos íons iodeto (I<sup>-</sup>) que com os íons triiodeto formam o eletrólito (Reação 5) (SONAI et al., 2015).



Ainda sobre as reações que ocorrem na CSSC, existem as reações de Recombinação eletrônica que diminuem a eficiência destes dispositivos. Estas implicam na redução dos valores de corrente e potencial, processos de recombinação dos elétrons (Reações 6, 7 e 8) (TRACTZ et al., 2020). O corante excitado, é capaz de injetar elétrons na BC do semiconductor e, para que a separação de cargas seja eficiente, a velocidade de injeção dos elétrons na BC do semiconductor tem de ser mais rápida que a velocidade de decaimento do corante para o estado inicial (SONAI et al., 2015; TRACTZ et al., 2020).



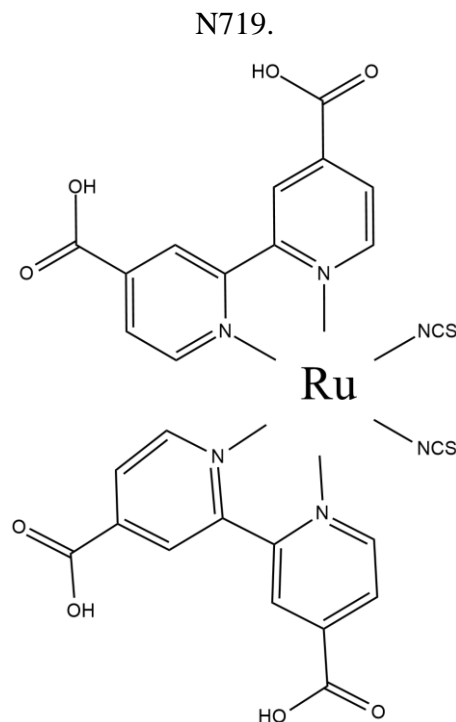
Na Reação 6, o elétron excitado na banda LUMO do corante ( $C^*$ ), decai ao seu estado inicial de energia (C). Na Reação 7, o eletrólito oxidado ( $e^-$ ) reage com o elétron foto injetado na BC do semiconductor ( $e^- |TiO_2$ ). Na Reação 8, o corante oxidado é reduzido devido à reação com o elétron foto injetado (TRACTZ et al., 2020). Pelo fato de ocorrerem essas reações de recombinação a eficiência das CSSC é mais baixa que a das células de primeira geração.



### 3.2. Corantes Utilizados em Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC)

Os corantes possíveis de utilização nas CSSC podem pertencer a dois grupos levando em consideração a sua origem: Sintéticos e Naturais. Os dispositivos CSSC que apresentam melhores resultados são os sensibilizados por corantes sintéticos, que apresentam rutênio na composição, como exemplo o (Di-tetrabutylamônio-cis-bis (isotiocianato)bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio(II)) comercialmente conhecido como N719, sua estrutura está apresentada na Figura 5. Este corante apresenta possibilidade de absorção em uma faixa significativa do espectro solar, absorvendo também no comprimento de onda do infravermelho. Entretanto, este corante sintético apresenta um valor elevado de aquisição, custando em média R\$ 1.879,00 por grama do material (HAGFELDT et al., 2010; SIGMA-ALDRICH, 2022; WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

**Figura 5** - Di-tetrabutylamônio-cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4',dicarboxilato)-



Fonte: Adaptada de PARUSSULO (2013).

Uma das principais vantagens das CSSC está em seu baixo custo de produção e versatilidades de materiais que podem ser utilizados para sua elaboração. Devido os corantes sintéticos apresentarem um custo alto para esse tipo de sistema, pode-se substituí-lo por corantes naturais oriundos da biomassa. São metabólitos secundários produzidas por plantas, ditos corantes naturais por possuírem compostos como as antocianinas, curcuminas, betalaínas

entre outras (LOPES et al., 2007). Extraídas de frutos, flores, raízes, caules e folhas que apresentem em sua estrutura molecular grupamentos cromóforos e auxocromos em sua composição sensíveis ao espectro visível da luz solar (ALVES, 2016; FEITOSA; SOUSA; CAVALCANTE, 2016; VALERIO, 2018).

Nos últimos anos pesquisadores tem realizado estudos para usar nas CSSC compostos extraídos de produtos naturais (Tabela 1), no entanto ainda apresentam baixa eficiência na conversão.

**Tabela 1** – Estado da arte utilizando corantes naturais em CSSC.

Corante Natural	$\lambda_{\max}$ (nm)	Composição predominante	$\eta$ (%)	Referência
Mirtilo	537	Antocianinas	0,11±0,06	(SONAI et al., 2015)
Jabuticaba	543	Antocianinas	0,21±0,05	(SONAI et al., 2015)
Urucum	427	Carotenoides	0,26±0,02	(SONAI et al., 2015)
Beterraba Crua	543/476	Betalaínas	0,12	(SONAI et al., 2015)
Beterraba Cozida	530	Betalaínas	0,23	(SONAI et al., 2015)
Chá Preto	372	Teaflavinas	0,2	(KUMARA et al., 2013)
Chá Preto acidificado	420	Teaflavinas	0,46	(KUMARA et al., 2013)
Abacaxi-roxo	525	Antocianinas	0,21±0,02	(ZOLKEPLI et al., 2015)
<i>Ixora coccínea</i>	540	Antocianinas	0,56±0,02	(ZOLKEPLI et al., 2015)

Onde,  $\lambda_{\max}$  refere-se ao pico de máxima absorção da luz para o espectro do visível para cada corante em estudo e  $\eta$  (%) indica a eficiência de conversão de energia das CSSC relatada pelos autores. As CSSC sensibilizadas com corantes naturais, em geral, apresentam baixas eficiências comparadas as tratadas com os corantes sintéticos.

A batata-doce (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) é uma raiz tuberosa pertencente a família das Solanáceas, com grande importância econômica no Brasil. Apresenta boa adaptação climática e elevada capacidade de produção por área num curto espaço de tempo (MELO et al., 2021). Em 2021 foram produzidas 824,6 mil toneladas de batata-doce em 56,5 mil hectares no Brasil (IBGE, 2022).

Grande diversidade pode ser observada nessa espécie no Brasil, onde o melhoramento genético e a introdução de plantas de diferentes locais, ocasiona a produção de tubérculos de diferentes cores de polpa e casca de suas raízes, que variam entre os genótipos, com tons de branco, creme, amarelo, laranja e roxo (MELO et al., 2021). Dentre as distintas colorações de raízes, tem atraído atenção devido ao conteúdo de substâncias bioativas antioxidantes, principalmente carotenoides que dão cor às variedades de polpa amarela ou alaranjada, e as

antocianinas, responsáveis pela coloração naquelas de polpa roxa (JESUS, 2021).

As batatas-doces de polpa roxa, apresentam antocianinas na forma de glicosídeo (com glicose ligada à antocianidina). Um total de 39 antocianinas já foram identificadas nas raízes de variedades de batata-doce de polpa roxa (GRAS et al., 2017; JESUS, 2021). São na maioria glicosídeos de cianidina e peonidina, mono-ou di-acilados com os ácidos fenólicos: caféico, ferúlico, hidroxibenzóico e outros derivados de ácido cinâmico e benzóico (JESUS, 2021; WANG; NIE; ZHU, 2016).

Para as cultivares de ameixa, pertencente à família das Rosáceas. Na comercialização popular o CEAGESP (2022) categoriza os nomes em ameixa preta nacional e importada. Para a ameixa nacional, sua produção está 80% localizada na Serra gaúcha, sendo a cultivar utilizada conhecida como Ameixa-Fortune que é umas das variedades da espécie *Prunus doméstica* (ANZANELLO et al., 2020). No Rio Grande do Sul, no ano de 2021 foram cultivados 1,89 mil hectares com uma produção de 32,36 mil toneladas de ameixa (STRAUSS et al., 2022). A ameixa preta importada foi da espécie *Prunus Salicina* L., variedade conhecida como ameixa japonesa. Em 2020, o Brasil importou 50 toneladas de ameixa apenas da Espanha, local de origem da ameixa usada no estudo (ESPANHA, 2021).

Nas ameixas, as antocianinas conferem a cor avermelhada ou púrpura, e os carotenoides contribuem para a definição da coloração amarela, laranja ou vermelha (PESSOA, 2016). As ameixas são ricas em antocianinas (Cianidina-3-glicosídeo e Cianidina-3-rutinosídeo principalmente), ácidos fenólicos, minerais, pectinas e carotenóides. Os compostos fenólicos presentes nas ameixas são: ácido criptoclorogênico, ácido neoclorogênico e ácido clorogênico (ALI SHEHAT; SOHAIL AKH; ALAM, 2020; CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013).

O cambuí apresenta-se um recurso extrativista para a Caatinga, é um fruto globoso, estriada de 8-10 mm de diâmetro obtido do cambuizeiro (*Myrciaria tenella* O. Berg.), uma mirtácea de porte arbóreo que chega a 6 m (GAMA et al., 2017). As variedades de cambuí podem apresentar cores violáceo escuro, vermelho e laranja que apresentam características físicas distintas e composição físico-química variada, com os frutos de coloração violácea escuro ricos em vitamina C, os frutos se destacam pelo significativo teor de compostos fenólicos como antocianinas e flavonoides, além de apresentarem excelente potencial antioxidante (GAMA et al., 2017; SANTOS et al., 2017; SILVA et al., 2015).

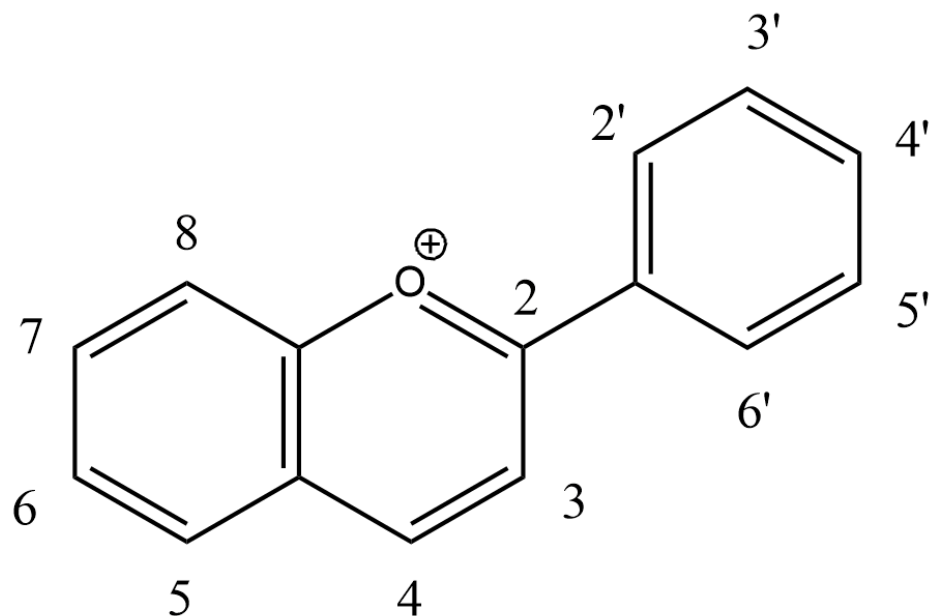
A Murta pertence à família Myrtaceae, (*Eugenia gracilima* Kiaersk), seus frutos se apresentam como bagas carnudas em forma elipsoide, de coloração vinho, vermelho arroxeada ou negra contendo várias sementes. Seus frutos são ricos em pigmentos naturais, antocianinas

e carotenos (ARAÚJO et al., 2016; ARAÚJO, 2013). Assim como o Cambuí são frutos oriundos de extrativismo na região da caatinga, não apresentando significativa produção nacional (LERMEN; FREITAS; SILVA, 2022; SILVA et al., 2015).

A alteração na cor dos frutos utilizados no estudo, ocorre de maneira similar a todos, com o amadurecimento ocorre a degradação da clorofila presente e desestruturação do aparato fossintético, evidenciando a presença de antocianinas e de carotenoides e posterior síntese e acúmulo desses pigmentos, que aumentam principalmente na casca, na polpa de modo menos intenso à medida que os frutos amadurecem (PESSOA, 2016).

A composição dos corantes naturais utilizados neste estudo apresenta como principal pigmento a antocianina. Com a mesma origem Biosintética dos outros flavonoides naturais, as antocianinas são estruturalmente caracterizadas pela presença do esqueleto contendo 15 átomos de carbono na forma  $C_6-C_3-C_6$  como apresentado na Figura 6 pela molécula da estrutura do cátion Flavílico, as antocianinas absorvem fortemente na região visível do espectro, conferindo uma infinidade de cores, dependendo do meio de ocorrência, característica desejada e necessária para uso como fotossensibilizador nas CSSC (BROUILLARD, 1983; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008).

**Figura 6** - Estrutura molecular do cátion Flavílico.



Fonte: Adaptada de LOPES et al. (2007; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008).

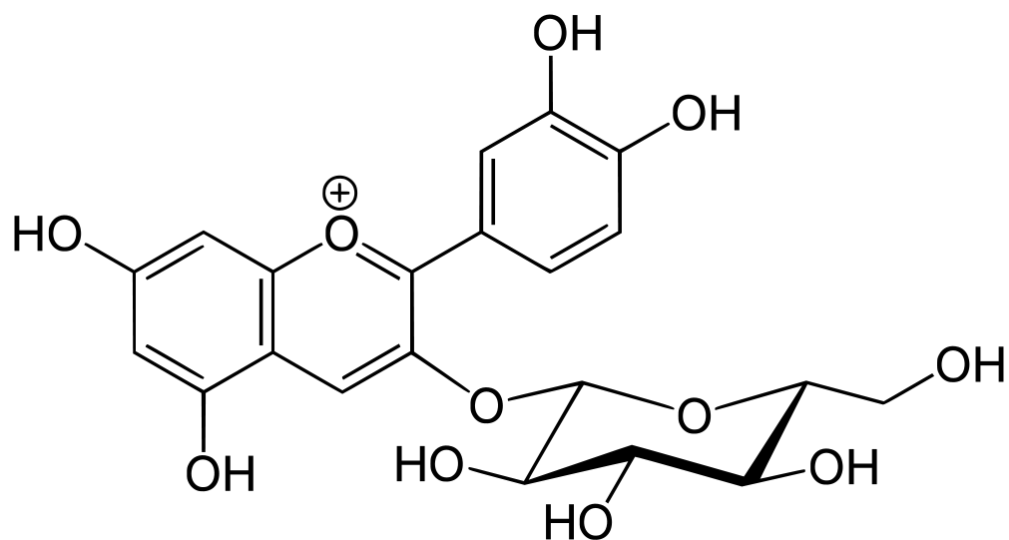
A diversidade de antocianinas existentes na natureza e sua consequente diferenciação em tonalidades e cores resultam da combinação de alguns fatores como: a) a quantidade e a

posição das hidroxilas na molécula; b) a ocorrência de metilação em uma ou mais hidroxilas presentes; c) a natureza, a quantidade e a posição dos açúcares ligados a estrutura da antocianina; e d) a natureza e a quantidade de ácidos ligados a esses açúcares (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013).

A coloração das antocianinas é diretamente influenciada pela substituição dos grupos hidroxila e metoxilas na molécula. A presença maior de grupos hidroxila tendem a tornar a coloração azulada. Enquanto, a presença maior de grupos metoxilas aumentam a intensidade do vermelho (LÓPEZ et al., 2000). A distinção de cores também é influenciada pelo ambiente em que a antocianina se encontra. O pH do meio, a formação de quelatos com cátions metálicos e a presença de outros pigmentos podem levar a alteração dessa característica em uma mesma molécula, pois as antocianinas são moléculas polares que apresentam alta sua solubilidade em água (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997; HARBORNE; GRAYER, 1988).

Este pigmento se acumula nos vacúolos das células vegetais que formam os tecidos de plantas, diluídos em fluido com pH levemente ácido (DÖRING, 1963). Os esqueletos são derivados das seis antocianidinas mais comuns: pelargonidina, cianidina, delphinidina, malvidina, peonidina e petunidina, sendo encontrada nos produtos naturais estudados neste trabalho em maiores percentuais as variações de cianidina, com as moléculas cianidina-3-glicosídeo (Figura 7), cianidina-3-rutinosídeo, entre outras (ARAUJO et al., 2016; HAMERSKI; REZENDE; SILVA, 2013; LOPES et al., 2007; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008; SANTOS et al., 2017; VALLS et al., 2009).

**Figura 7** – Estrutura molecular da Cianidina-3-glicosídeo.



Fonte: Adaptada de JANSOM; BHAMARAPRAVATI; ITHARAT (2008).

Como as moléculas de antocianinas apresentam grupos funcionais que lhe atribuem comportamento polar, para realizar a extração destes compostos usa-se solventes também polares como etanol, metanol, água, acetona, entre outros (CATRO E MELLO; ET-AL, 2021; HARBORNE; GRAYER, 1988; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008; ROCKENBACH et al., 2008). Para que o solvente apresente polaridade maior, adiciona-se alguma fração de ácidos fracos como ácido cítrico ou acético aumentando a eficiência na extração dos pigmentos (BORDIGNON JR. et al., 2009; BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997; ELÍSIO JOSÉ, 2012; HARBORNE; GRAYER, 1988; LOPES et al., 2007; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008; MAZZA; BROUILLARD, 1987; MENESES et al., 2013; OLIVEIRA, 2015; ROCKENBACH et al., 2008).

No Brasil e no mundo, o processamento de frutas gera grande quantidade de resíduos e a maioria não tem destino específico, podendo ser descartados de forma inadequada, representando um grande problema, tanto em termos ambientais quanto econômicos (GOMES, 2020). Bagaços, cascas e sementes, são subprodutos de frutas gerados após processamento, apresentam vida útil curta e são geralmente inutilizados e descartados, gerando grande volume de resíduo agroindustrial (EL DARRA et al., 2018; GOMES, 2020).

Este trabalho de dissertação, teve por objetivo avaliar a eficiência de CSSC sensibilizados com corantes naturais extraídos da casca da raiz tuberosa de Batata-doce Roxa (*Ipomoea Batatas* L. Lam.), da casca dos frutos de Ameixa Preta Nacional (*Prunus domestica* L.), Ameixa Preta Importada (*Prunus salicina* L.) e Cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg) e com o fruto de Murta (*Eugenia gracilima* Kiaersk).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Obtenção dos produtos naturais e Extração de Antocianinas

As frutas Murta (*Eugenia gracilima kiaersk*) e Cambuí (*Myrciaria tenella* O. Berg) foram colhidas de plantas silvestres e cedidas pelo agricultor familiar Vilmar Luiz Lermen juntamente com a Associação dos Pequenos Agricultores da Serra dos Paus Doias, Chapada do Araripe, Município de Exu, PE (latitude 7°21'18" S, longitude 39°53'12" W e altitude 884 m). Já para a Ameixa Preta Nacional (*Prunus domestica* L.), Batata-doce Roxa (*Ipomoea batatas* L. Lam.) e Ameixa Preta importada (*Punus salicina* L.) foram adquiridas em comércio local de Guarapuava-PR.

**Figura 8** - Materia para extração de antocianinas para uso com corante em CSSC.



Ameixa Preta Nacional  
(*Prunus domestica* L.)



Ameixa Preta Importada  
(*Prunus Salicina* L.)



Batata-Doce Roxa  
(*Ipomoea Batatas* L. Lam.)



Cambuí  
(*Myrciaria Myrciaria tenella*)



Murta  
(*Eugenia gracillima Kiaersk*)

Fonte: O Autor.

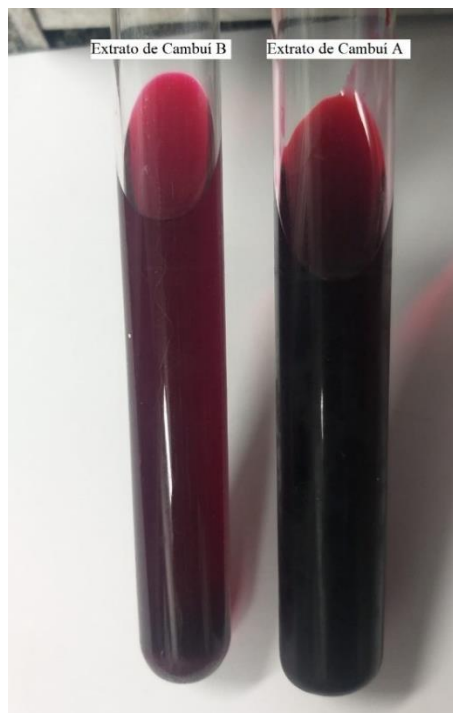
Para o preparo das soluções dos corantes, foi utilizado como solvente de extração uma mistura de Metanol/água 70/30% (v/v) (DINÂMICA), o metanol foi utilizado, pois estudos preliminares demonstraram que os dispositivos foram mais eficientes com o uso deste solvente. A solução foi acidificada com adição de 3% de ácido cítrico (DINÂMICA) (v/m) em relação aos solventes (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997; DE SOUZA, 2019; HARBORNE; GRAYER, 1988; JESUS, 2021; LOPES et al., 2007). Das porções de produtos naturais, optou-se por utiliza-los “*in natura*” pois muito dos compostos de interesse a serem extraídos podem ser reduzidos com o processamento, secagem ou liofilização (GRAZIOLI; DA ROSA, 2014;

JESUS, 2021; MELO et al., 2021) .

Para a Batata-doce roxa foram utilizadas a periderme e o anel vascular, camadas externas do tubérculo, popularmente conhecida como casca, partes comumente descartadas em no processo de beneficiamento em agroindústrias (MELO et al., 2021; SIMÕES SILVA et al., 2016). Para as duas variedades de ameixa preta, e também para o cambuí foi utilizado a periderme (casca do fruto) (SILVA et al., 2015; ZHANG et al., 2019). Já para os frutos de Murta, por serem pequenos, foram utilizadas a polpa e a casca para extração de antocianinas (ARAUJO et al., 2016; ARAUJO, 2013; CNCFLORA, 2012).

A relação massa de produtos naturais/solvente de extração foi de 1:1 (m/v), obtendo uma solução concentrada de antocianinas. Para cada um dos produtos naturais utilizou-se 200g de massa fresca que foram trituradas em 200 ml de solvente, com auxílio de um mixer de mão, ficando em contato com o solvente pelo tempo de extração de 24h, sob temperatura constante de 30°C. Posteriormente filtrado e armazenado em frasco âmbar sob refrigeração de 4°C até a utilização. Para o corante como fotossensibilizador, utilizou-se a concentração máxima extraída por este método, que são os corantes nomeados pela letra A, e também uma variação diluída em 50% do volume do corante A, estes representados pela letra B (Figura 8) (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; LOPES et al., 2007; MARÇO; POPPI; SCARMINIO, 2008; SIMÕES SILVA et al., 2016; VARGAS, 2017; ZHANG et al., 2019).

**Figura 9** - Corantes extraídos e representação da nomenclatura da diluição.



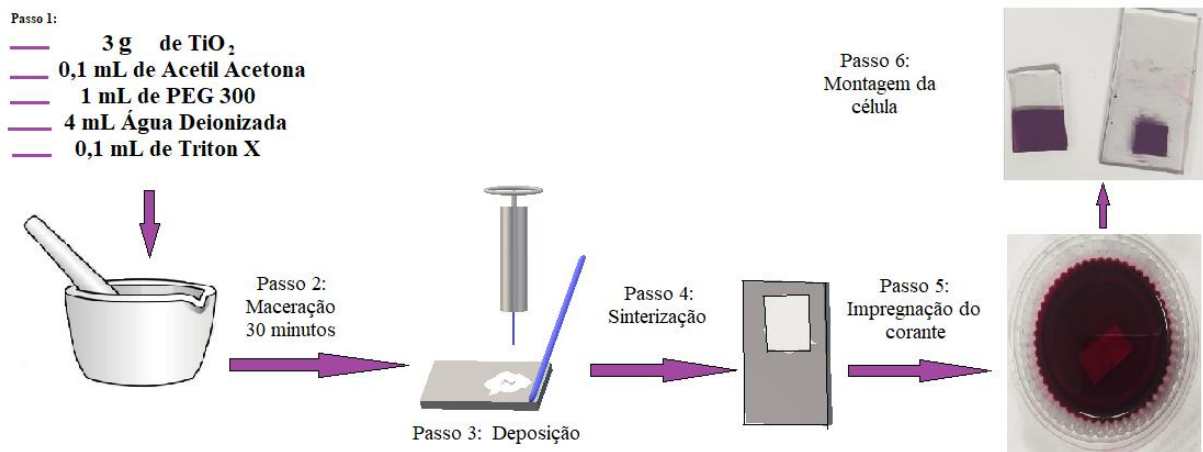
Fonte: O Autor.



## 4.2. Obtenção dos Filmes de TiO<sub>2</sub>

A pasta de TiO<sub>2</sub> foi preparada de acordo com o método descrito por PARUSSULO (2013), representado na Figura 10. Para a elaboração do anodo da CSSC, foi produzido a pasta produzida, depositada sob substrato vítreo condutor de óxido de estanho dopado com fluor (FTO – *Fluorine doped Tin Oxide*, Sigma Aldrich,  $7 \Omega\text{sq}^{-1}$ ), pelo método *Doctor Blading*, em seguida calcinada em Mufla a 450 °C por 30 minutos para posterior impregnação dos corantes submergindo em 50mL de extrato por 24 h (TRACTZ et al., 2018).

**Figura 10** - Esquema de preparo do fotoanodo.



Fonte: Adaptado de TRACTZ (2019).

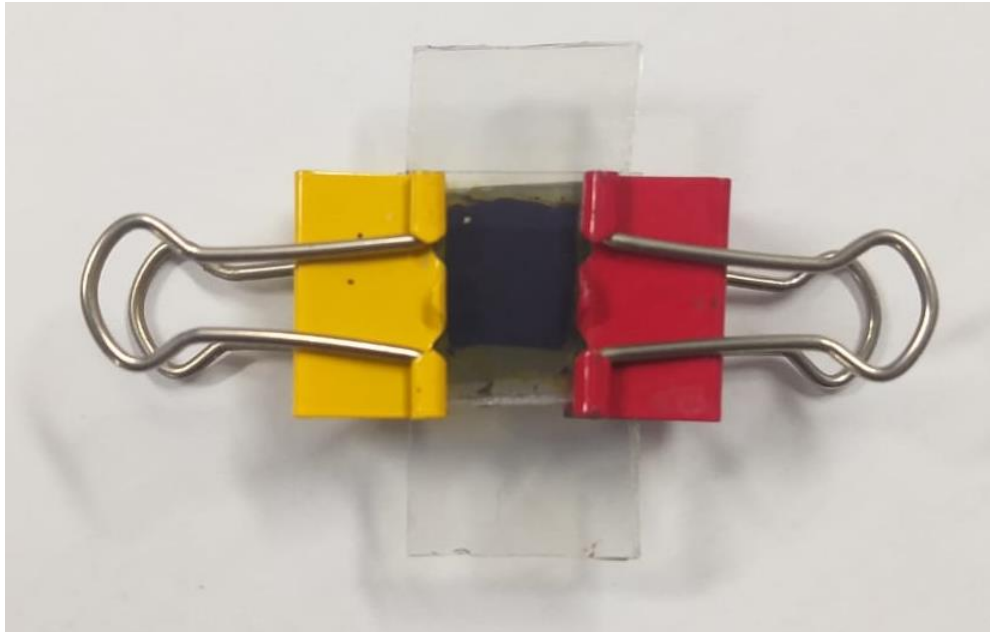
## 4.3. Elaboração dos contra eletrodos

Sobre a superfície dos substratos de FTO, foi depositada Platina, utilizando-se de voltametria cíclica em célula composta por três eletrodos: FTO (eletrodo de trabalho), o eletrodo de referência Ag<sub>(s)</sub>/AgCl<sub>(s)</sub> e o contra eletrodo uma placa de platina. Para o meio eletrolítico foi elaborada por meio da diluição do sal de Platina de K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> em concentração de  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  acidificada com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. Com intuito de depositar uma quantidade significativa de Platina foram realizados oito ciclos, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  com  $E = \pm 0,5 \text{ V}$  (MANOEL ALEIXO, 2003; PLOWMAN et al., 2014).

A montagem da CSSC foi em forma de sanduíche (Figura 11), sendo constituída por área ativa equivalente a  $0,2 \text{ cm}^2$ . O eletrólito líquido constituiu-se pelo par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> (iodeto/triiodeto) elaborado com  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de tercbutil piridina (Sigma Aldrich),  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de tetrabutílamônio (Sigma Aldrich),  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de iodeto de lítio (Vetec) e  $0,1 \text{ mol}$

$L^{-1}$  de iodo ressublimado (Sigma Aldrich), solubilizado em metoxipropionitrila (Sigma Aldrich) (PARUSSULO, 2013; VIOMAR et al., 2016).

**Figura 11** - Representação da montagem das CSSC em formato de sanduíche.



Fonte: O autor.

#### 4.4. Técnicas de Caracterização

##### 4.4.1. Caracterização dos Corantes

O método de espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizado para análise da composição estrutural do corante, em um espectrofotômetro acoplado com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), marca Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series FTIR, com feixe duplo por transformada de Fourier e varredura de 2000 à 850  $cm^{-1}$ . Para as respectivas intensidades de absorção de luz, foi empregada a técnica de espectrofotometria no ultravioleta-visível, em espectrofotômetro UV-Vis-320G, marca Gehaka, com espectro de 400 à 800nm, realizando-se diluição quando necessário.

Para a quantificação das antocianinas presentes na solução corante, utilizou-se o método pH diferencial (LEE et al., 2005), que calcula a concentração em  $mg L^{-1}$  equivalente de cianidina-3-glicosídeo. Preparou-se duas soluções tampão, a primeira de  $pH = 1,0$  tendo  $0,025 mol L^{-1}$  de KCl, e de  $pH = 4,5$  com  $0,4 mol L^{-1}$  de acetato de sódio. Utilizou-se HCl para ajustar o pH de ambas. Diluiu-se as amostras de maneira que a absorbância da solução tampão, em pH

1,0, apresentasse valores entre 0,2 e 1,4 ua (unidades de absorbância) no comprimento de onda de 520nm, estipulado pela técnica. A concentração foi calculada pela Equação 9:

$$C_{[mg \times L^{-1}]} = \frac{A_x MW_x F.D._x 10^3}{\varepsilon_x l} \quad (\text{Equação 9})$$

Calculando-se o valor de A pela Equação 10:

$$[(Abs_{520nm} - Abs_{700nm})_{pH\ 1,0} - (Abs_{520nm} - Abs_{700nm})_{pH\ 4,5}] \quad (\text{Equação 10})$$

Os fatores sendo MW (massa molar da cianidina-3-glicosídeo) 449,2 g mol<sup>-1</sup>, F.D. (Fator de diluição) depende da diluição no tampão, 10<sup>3</sup> é o valor de conversão de g para mg, ε (coeficiente de absorvidade molar da cianidina - 3 - glicosídeo) tem valor de 26900 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> e *l* (caminho ótico da cubeta) tendo valor de 1 cm.

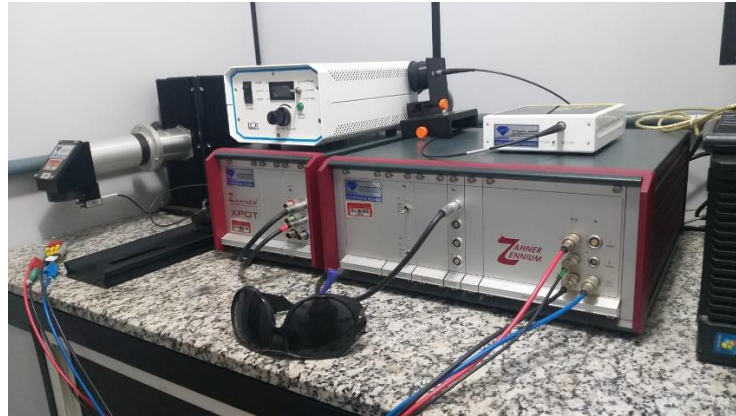
#### 4.4.2. Caracterização da fotoeletroquímica das CSSC

A caracterização fotoeletroquímica deu-se em um potenciostato Zahner<sup>®</sup> modelo Zennium Electrochemical Workstation, com sistema de simulação solar Lot Oriel LS0106 controlado por um potenciostato auxiliar Xpot, e uma lâmpada de Xenônio e diâmetro de feixe de 25mm (Figura 12) com potência incidente de 100 mW cm<sup>-2</sup>, com o software Thales Z2.29 para tratamento dos dados. A potência utilizada para análise foi de 100 mW cm<sup>-2</sup> com a área da célula delimitada em 0,2 cm<sup>2</sup> e incidência de um espectro solar padrão a AM1.5G (O'REGAN; GRATZEL, 1991; TRACTZ, 2019). A eficiência (η) da célula solar foi calculada de acordo com os parâmetros extraídos das curvas de corrente vs potencial (j-E) (Equação 11).

$$\eta = \frac{j_{cc} E_{ca} FF 100\%}{P_{in}} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que *j<sub>cc</sub>* é densidade de corrente de curto-circuito, *E<sub>ca</sub>* é potencial de circuito aberto, FF é o fator de idealidade da célula e *P<sub>in</sub>* a potência incidente (VIOMAR, 2018).

**Figura 12** - Potenciostato Zahner utilizado para medidas fotoeletroquímica.



Fonte: O Autor.

Realizaram-se medidas fotocromoamperométricas em intervalos de 60 segundos para iluminação e escuro, 11 ciclos completos sendo o primeiro ciclo escuro. A técnica de corrente versus potencial (jxE) foi realizada a partir do potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) com velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$  e incidência luminosa de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  (TRACTZ et al., 2018; VIOMAR, 2018). Com os dados das curvas de fotocronoamperometria pode-se calcular a eficiência fotocronoamperométrica do corante utilizado ( $\eta_{FCA}$ ), com a comparação com uma CSSC produzida sem corante (Branco) com auxílio da Equação 12. Com esse resultado pode-se obter informações sobre a capacidade de recobrimento ( $\theta$ ) do corante na superfície do  $\text{TiO}_2$ .

$$\theta = \eta_{FCA} = \frac{J_{\text{TiO}_2+\text{corante}} - J_{\text{TiO}_2}}{J_{\text{TiO}_2+\text{corante}}} \quad (\text{Equação 12})$$

Na Equação 12,  $J_{\text{TiO}_2+\text{corante}}$  representa o filme após a adsorção do corante e  $J_{\text{TiO}_2}$ , antes da adsorção.

O ensaio de decaimento de fotovoltagem transiente, extração de carga, será realizado com intensidade de  $100 \text{ W m}^{-2}$ , a célula será iluminada por 10 segundos e, em seguida, a luz será apagada e o decaimento do potencial monitorado de variando de 0 a 10 segundos até o curto circuito, em que a carga (Q) foi extraída por integração da corrente transiente (VIOMAR, 2018).

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), método utilizado para caracterizar as propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces (GOES, 2010), foram feitas em um potenciostato Autolab Metrohm, com lâmpada de led de 530 nm, perturbação de  $\pm 10 \text{ mV}$ , com

uma faixa de frequência de 100 mHz até 10 kHz. As medidas de espectroscopia de foto-corrente com intensidade modulada (IMPS) e Espectroscopia de foto-voltagem com intensidade modulada (IMVS) foram realizadas no mesmo equipamento e na mesma faixa de frequência, com perturbação de 0 -10 mW (TRACTZ, 2022).

O ponto mínimo no diagrama IMPS permite calcular o tempo de transição eletrônico (Equação 12), representado por  $\tau_e$ . O diagrama de IMVS, pode-se calcular o tempo o tempo de vida eletrônico (Equação 13), representado por  $\tau_r$  (DIAS, 2020).

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{\min IMPS}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$\tau_r = \frac{1}{2\pi f_{\min IMVS}} \quad (\text{Equação 14})$$

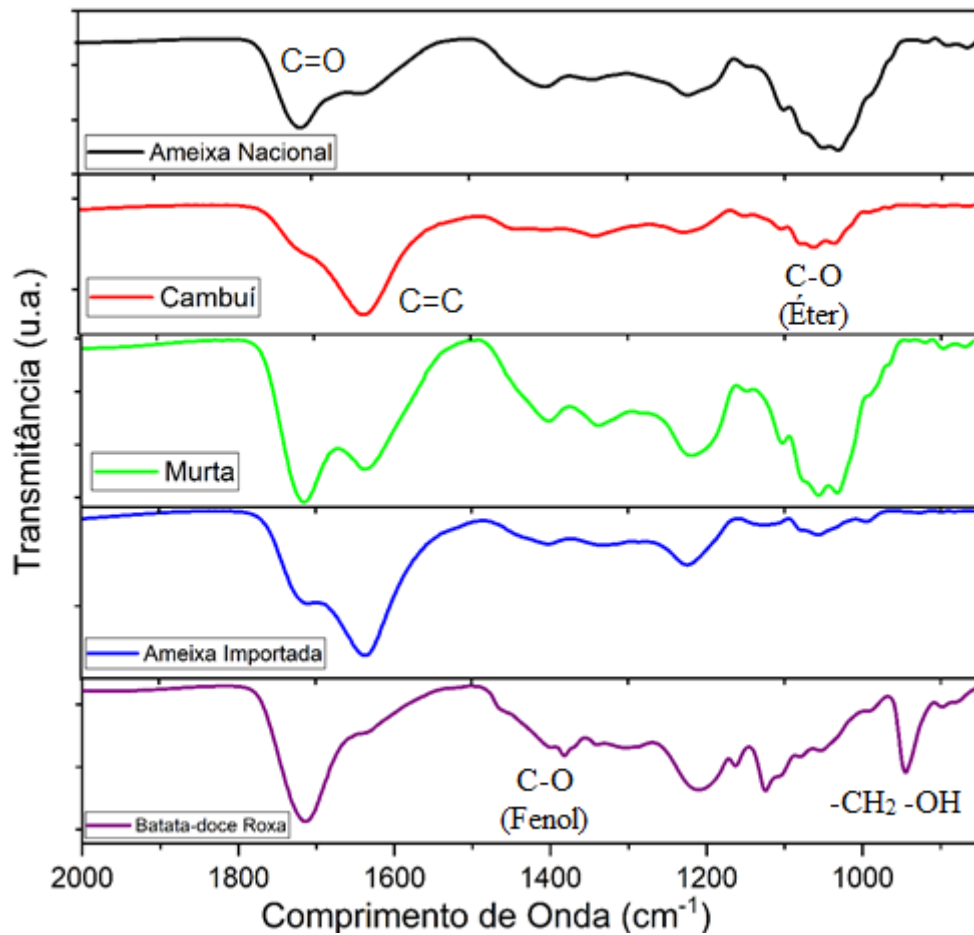
Em que  $f_{\min IMPS}$  representa o ponto mínimo de frequência na resposta de fotocorrente (IMPS), em Hz. E para  $f_{\min IMVS}$  representa o ponto mínimo de frequência para a resposta de fotovoltagem (DIAS, 2020).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos Corantes Naturais

Nos espectros de transmitância na região do infravermelho (Figura 14) verifica-se alguns deslocamentos dos estiramentos para os corantes extraídos pela rota hidroalcolólica acidificada.

**Figura 13** - Espectros no infravermelho dos extratos concentrados da Ameixa Nacional, Cambuí, Murta, Ameixa Importada e Batata-doce Roxa.



Fonte: O autor.

Na Tabela 2, estão listados os principais estiramentos de transmitância observados nos espectros de infravermelhos obtidos.

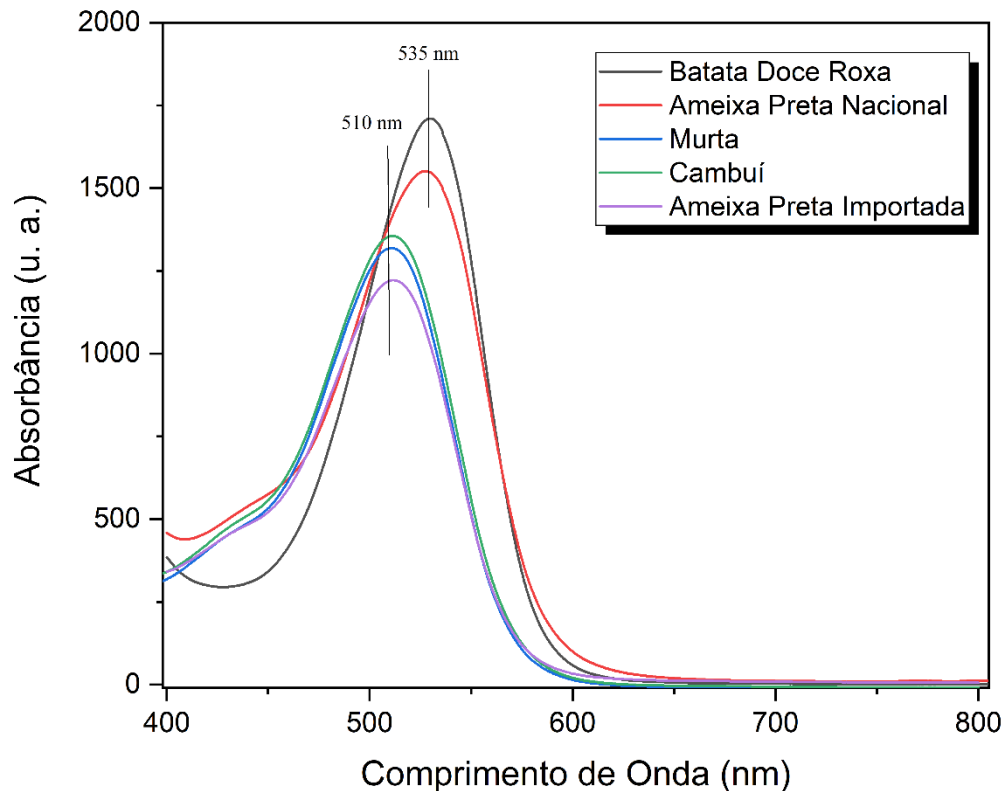
**Tabela 2** – Proposição de grupos funcionais presentes nos corantes em estudo.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Composição Previsível	Valor de Referência (cm <sup>-1</sup> )
780	C-H Benzeno Di-substituído	690 - 900
818		
870		
900		
990	-CH <sub>2</sub> -OH (Álcool)	1000 - 1090
1040		
1060		
1080		
1103	Estiramento C-O (Éter)	1300 - 1100
1150		
1230	Estiramento anel pirano	1230 – 1240
1300	Deformação angular C-O (fenol)	1300 - 1100
1340		
1380		
1400		
1635	C=C	1680 - 1600
1700		
1715	C=O	1725 - 1700
1720		

Fonte: (BARBOSA, 2007; LOPES; FASCIO, 2004; STEINER, 2015; WEGEMANN et al., 2016).

Com os estiramentos observados, pode-se constatar estiramentos característicos para moléculas de pigmentos naturais (LOPES et al., 2007; OLIVEIRA, 2015). A absorção de luz pelo corante é importante visando aproveitamento do espectro de luz solar. Para avaliar esse parâmetro os corantes estudados com absorbância no UV-Vis vide Figura 14.

**Figura 14** – Espectros de UV-Vis para os corantes extraídos da Batata-doce Roxa, Ameixa Preta Nacional, Ameixa Preta Importada, Murta e do Cambuí.



Fonte: O autor.

Nos espectros UV-Vis das amostras da Figura 15 nota-se absorção primariamente na região do visível, entre 450 e 560nm, tendo dois picos de absorção, um próximo de 510nm e outro, mais intenso, na região de 535nm, advindo do anel pirano da estrutura (LOPES et al., 2007). Verifica-se que não há absorção no infravermelho, sendo este uma característica comum dos corantes naturais, diferindo dos corantes comerciais; estes últimos absorvem em espectro mais amplo (HAGEFELDT, 2010). Tal característica, limita a conversão em energia destes dispositivos, entretanto, o seu principal uso em potencial passa a ser pelo custo reduzido da matéria prima em comparação aos sintéticos (PATROCÍNIO; ILHA, 2010).

Visando um extrato fotossensível de qualidade, que atribua elevada eficiência na conversão solar, é necessário ter uma concentração elevada de antocianinas disponível para ancoragem/adsorção ao  $\text{TiO}_2$  (JOSEPH et al., 2021; PATROCÍNIO; ILHA, 2010). Na Tabela 3, estão relacionados os valores de concentração de antocianinas relatadas em  $\text{mg L}^{-1}$  de equivalente de cianidina-3-glicosídeo para a solução extratora, seguindo metodologia estabelecida por (LEE et al., 2005), onde os extratos obtidos em proporção 1:1, ou seja, na concentração máxima extraída pelo método (nomeadas pela letra A) e diluindo esse extrato em



50% seu volume, estes representados pela letra B.

**Tabela 3** - Concentração de antocianinas monoméricas, expressas como equivalentes de cianidina-3-glicosídeo em mg L<sup>-1</sup>.

Matéria Prima	Concentração de Antocianinas (mg L <sup>-1</sup> )
Murta A	1527,02 ± 53
Murta B	872,19 ± 46
Cambuí A	2592 ± 104
Cambuí B	1426,8 ± 81
Ameixa Preta Nac. A	1196,42 ± 62
Ameixa Preta Nac. B	412,46 ± 28
Batata-Doce Roxa A	169,6 ± 15
Batata-Doce Roxa B	84,25 ± 13
Ameixa Preta Imp. A	1506,65 ± 75
Ameixa Preta Imp. B	726,73 ± 45

Fonte: O autor.

Conforme resultados apresentados na Tabela 3, comprovando a eficiência de extração para o método utilizado. Para os produtos naturais, a concentração de antocianinas se apresentou dentro de valores relatados em literatura, para o Cambuí RYBKA et al. (2018) em seu trabalho relata que extraiu 2509 mg L<sup>-1</sup> de antocianinas o que está de acordo com 2592 mg L<sup>-1</sup> que foi extraído, trabalho com murta relatam extração de 125,82 mg 100g<sup>-1</sup> (ARAÚJO et al., 2015) pós conversão está de acordo com resultado encontrado na Tabela 3, que fica em torno de 152,7 mg 100g<sup>-1</sup> de massa fresca de murta.

Para as ameixas a concentração de antocianinas foi de 150,6 mg 100g<sup>-1</sup> para a importada e de 119,6 mg 100g<sup>-1</sup> para a nacional, resultado superior ao encontrado na literatura para estudos utilizando a casca dessa fruta que estão em 66,3 mg 100g<sup>-1</sup> de massa fresca de casca de ameixa (*Prunus doméstica*). Para os extratos da casca da batata-doce roxa extraiu-se um teor menor de antocianinas do que relatado na literatura, como na pesquisa de SIMÕES SILVA et al. (2016) relatam 469,15 mg 100g<sup>-1</sup> de casca fresca da batata-doce roxa, enquanto como exposto na Tabela 3, encontramos 169,6 mg L<sup>-1</sup>.

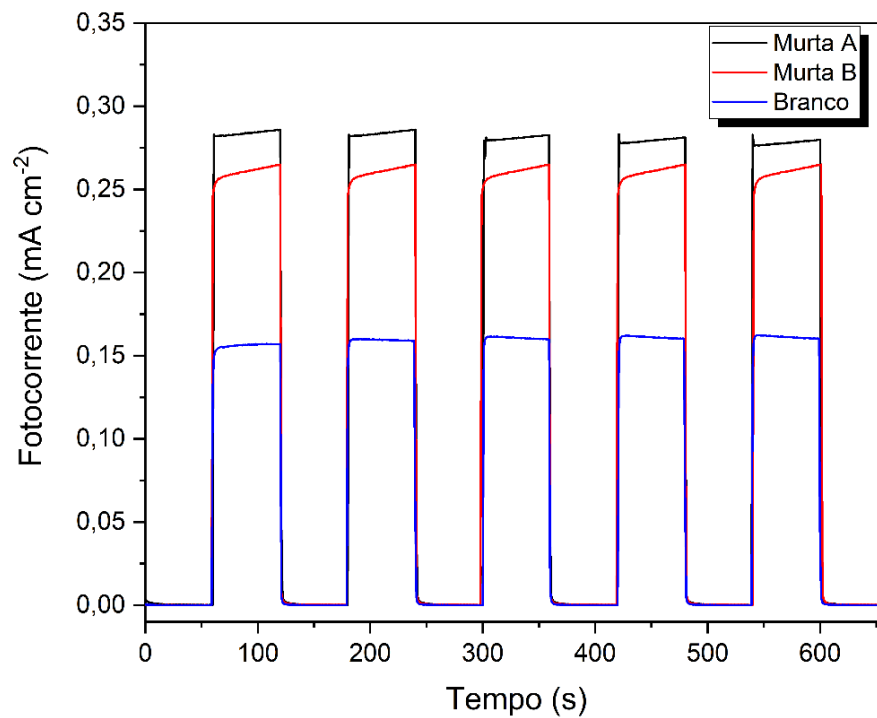
Para verificar o efeito da concentração dos corantes naturais sobre a eficiências das CSSC, foram realizadas técnicas eletroquímicas para caracterização de CSSC e seus resultados estão apresentados a seguir.

## 5.2. Caracterização das Células Solares Sensibilizadas com Corantes Naturais (CSSC)

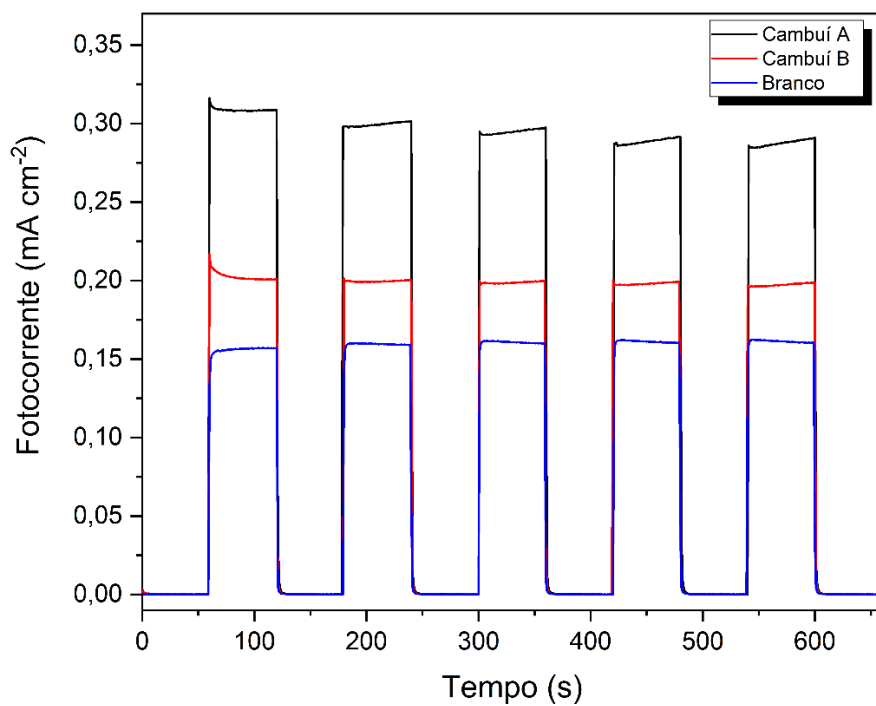
### 5.2.1. Fotocronoamperometria

As medidas fotocronoamperometricas que permitem a determinação de densidade de foto-corrente do sistema, são apresentadas nas Figuras 15, 16, 17, 18 e 19.

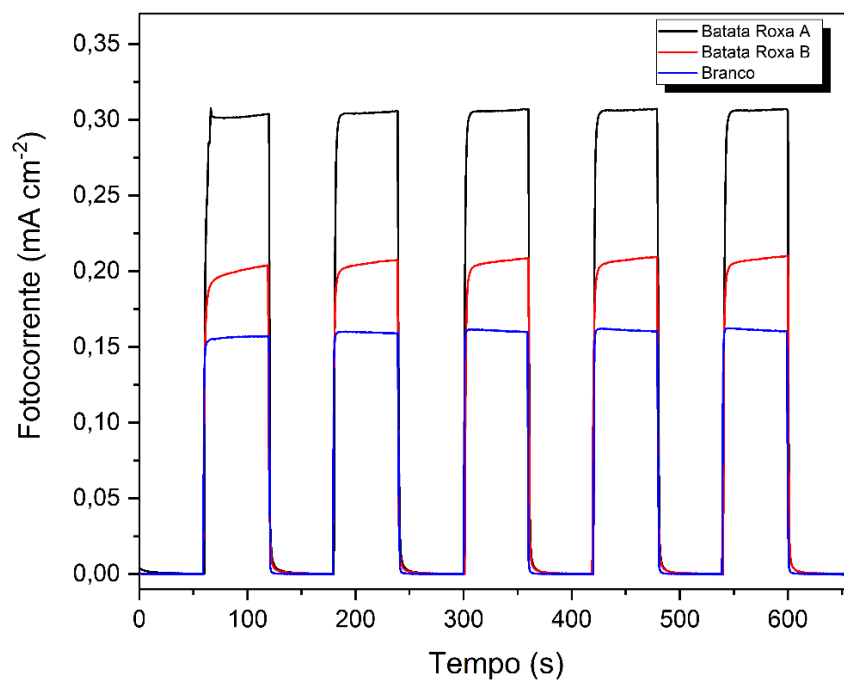
**Figura 15** - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Murta A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



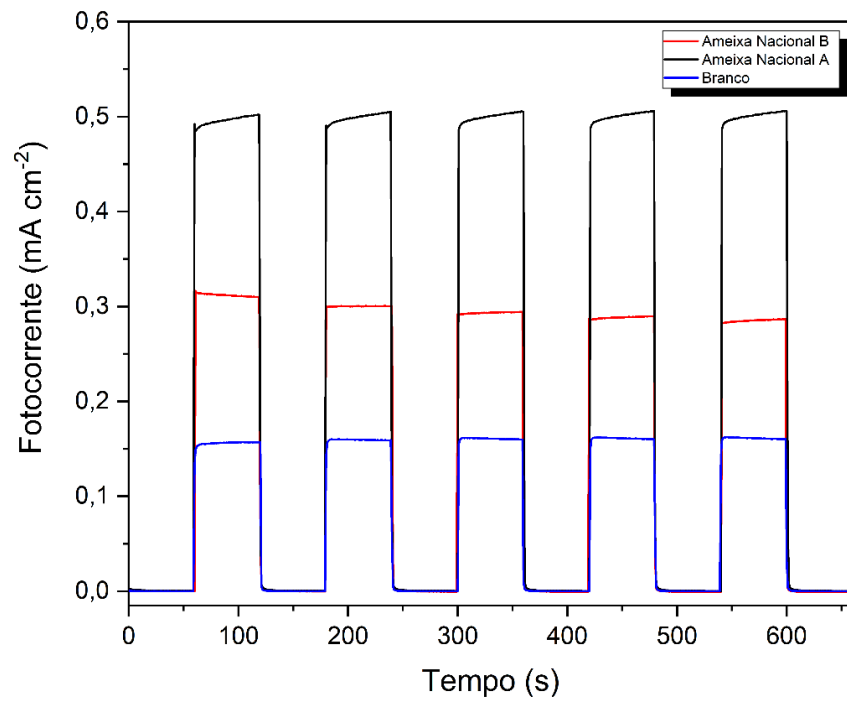
**Figura 16** Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos do Cambuí A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



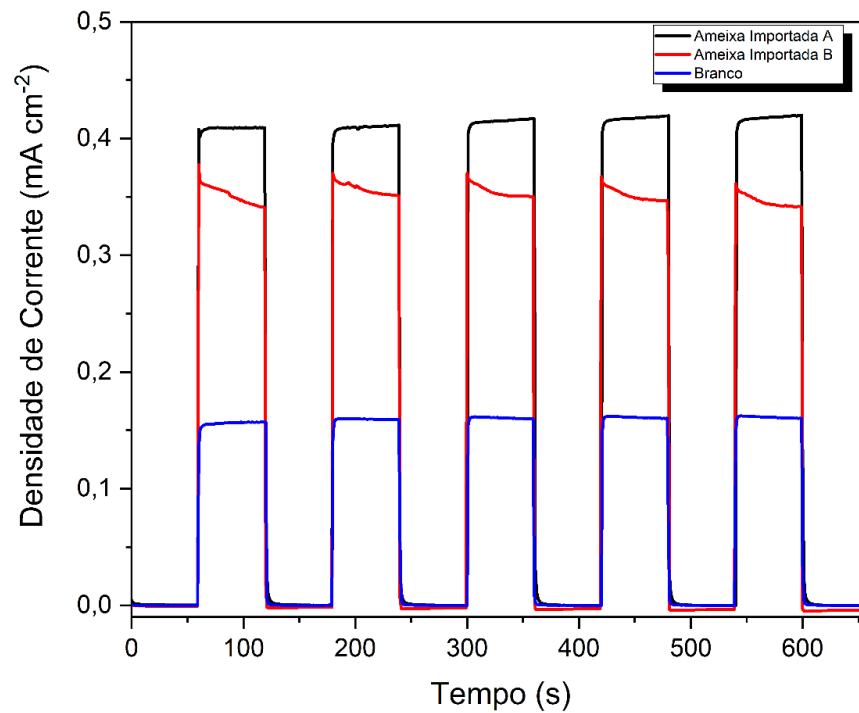
**Figura 17** - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Batata-doce roxa A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 18** - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Ameixa preta nacional A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 19** - Fotocronoamperometria para as CSSC sensibilizadas com corantes extraídos da Ameixa preta importada A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



Os resultados da apresentados nas Figuras 14, 15, 16, 17 e 18, percebe-se que os

corantes utilizados apresentaram características de foto sensibilidade, e quando incidida luz nota-se um aumento na corrente gerada pelos sistemas. A técnica de fotocronoamperometria nos permite obter informações sobre a estabilidade das células solares. Nessa técnica, fotocronoamperometria, inicia-se com a medida no escuro e em seguida a luz é irradiada sobre o dispositivo por um determinado período, seguido de interrupção, sendo a corrente de curto circuito monitorada. Com isso, se a densidade de corrente durante o tempo de irradiação solar permanecer praticamente inalterada, então o dispositivo é estável. Quando ocorre decaimento da fotocorrente, o dispositivo é limitado pela difusão ou não do eletrólito. Nos casos que a fotocorrente aumenta, está relacionada a difusão do corante no eletrólito (DIAS, 2020; ESSNER, 2008; VIOMAR, 2018).

Se o dispositivo não é limitado por difusão do eletrólito (fotocorrente estável durante o período de iluminação), como demonstrado para os dispositivos sensibilizados com Murta A (Fig. 16), Cambuí B (Fig. 17), Batata-doce Roxa A (Fig. 18) e Ameixa nacional B (Fig. 19) para esses dispositivos os mediadores redox são capazes de regenerar o corante na mesma taxa em que está sendo excitado (oxidado) (ESSNER, 2008). Os mesmos dispositivos obtiveram eficiências de fotocronoamperometria por volta de 50% (Tabela 4), já as sensibilizadas com Cambuí B apresentaram apenas 30,23% de eficiência de fotocorrente identificando que os corantes utilizados nestes não apresentaram boa capacidade de recobrimento do filme de TiO<sub>2</sub> com espécies ativas. Devido principalmente ao aumento na concentração antocianinas nos extratos mais concentrados de Cambuí, Murta e Ameixa.

**Tabela 4** - Eficiência fotocroamperométrica para os corantes em estudo.

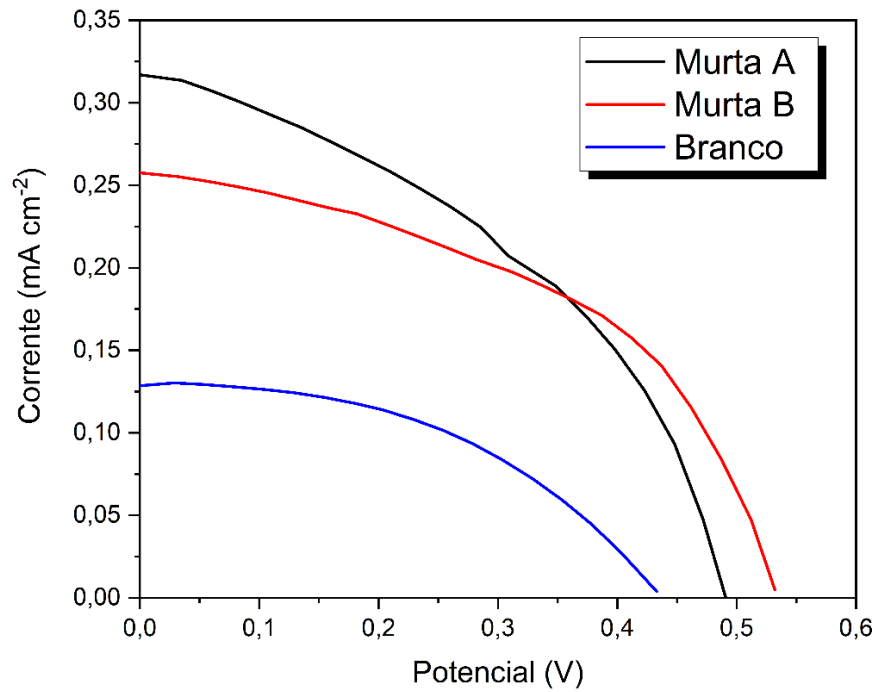
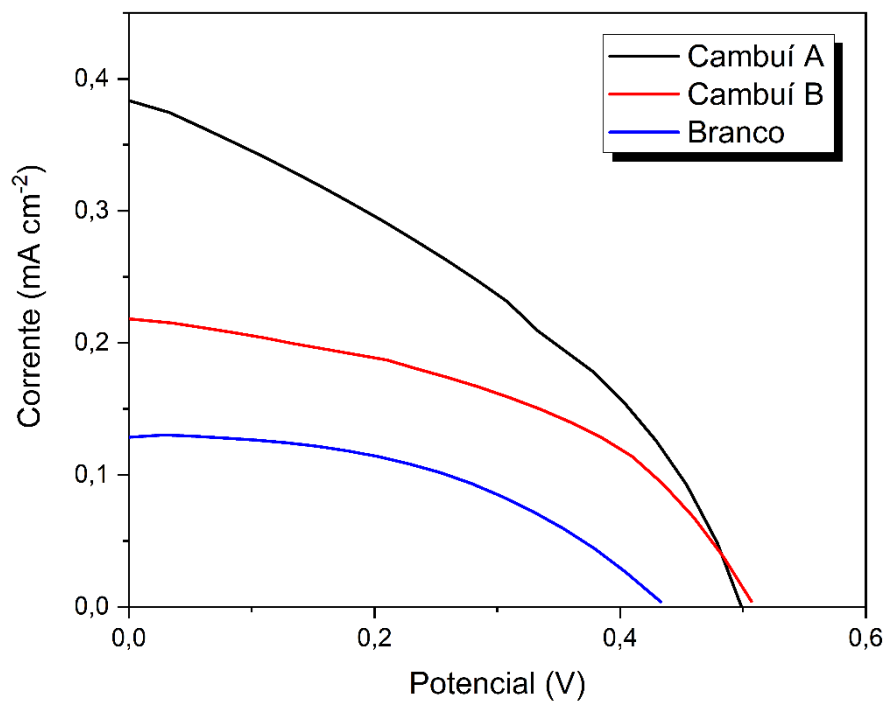
<b>Produtos Naturais</b>	<b><math>\eta_{FCA}</math> (%)</b>
<b>Murta A</b>	47,55
<b>Murta B</b>	43,40
<b>Cambuí A</b>	51,92
<b>Cambuí B</b>	30,23
<b>Batata-doce roxa A</b>	50,98
<b>Batata-doce roxa B</b>	26,47
<b>Ameixa Preta Nac. A</b>	70,47
<b>Ameixa Preta Nac. B</b>	51,61
<b>Ameixa Preta Imp. A</b>	63,24
<b>Ameixa Preta Imp. B</b>	58,33

Fonte: O Autor.

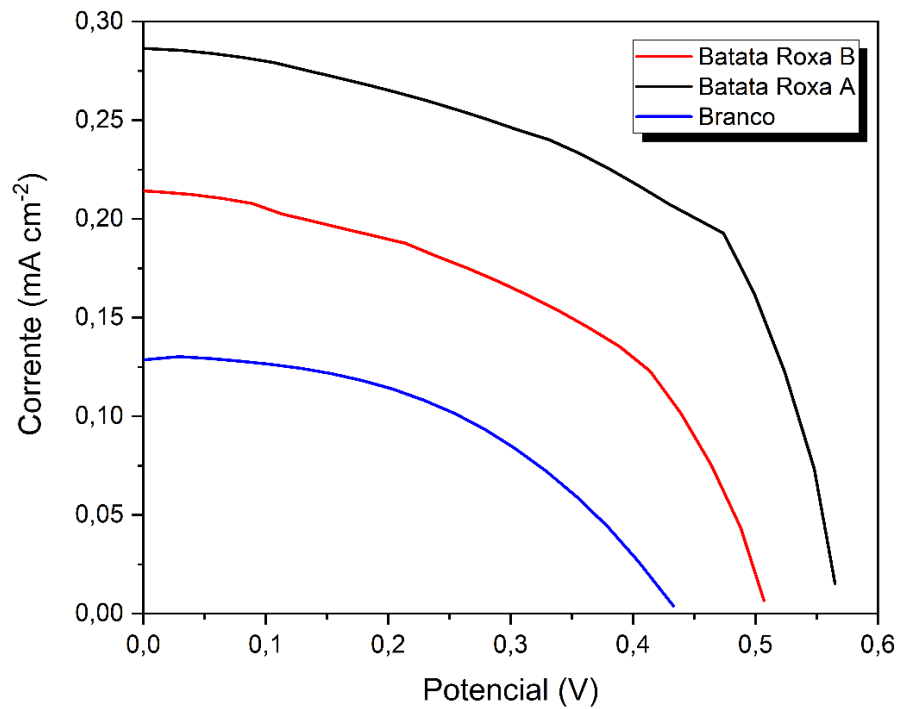
Quando o dispositivo é limitado por difusão do eletrólito, como visto para os dispositivos sensibilizados com Ameixa Importada B (Fig. 20) ocorreu um decaimento na fotocorrente isso se deve ao fato de quando a luz é ligada pela primeira vez, as moléculas do corante são excitadas e começam a injetar elétrons para o circuito externo, à medida que o par redox se difunde para o fotoanodo, ele será instantaneamente oxidado, deixando as moléculas de corante oxidado no estado oxidado, uma diminuição na fotocorrente será visível (ESSNER, 2008). A CSSC produzida com o corante Ameixa Importada B apresentou eficiência de fotocorrente (Tabela 4) de 58,33% apresentando relativa capacidade de recobrimento com espécies ativas baixa na superfície do fotoanodo.

As CSSC sensibilizadas com corantes naturais de Murta B (Fig. 16), Cambuí A (Fig. 17), Batata-doce roxa B (Fig. 18), Ameixa Nacional A (Fig. 19) e Ameixa Importada A (Fig. 20) que apresentaram um leve aumento na fotocorrente com o tempo, sugere-se que esse fato esteja relacionado com a difusão do corante para o eletrólito aumentando a fotocorrente produzida pelos dispositivos. Na Tabela 4, as CSSC sensibilizadas com corantes de Ameixa Nacional A apresentaram a maior eficiência na produção de fotocorrente 70,47%, assim, o corante natural apresentou melhor recobrimento do  $\text{TiO}_2$  com espécies ativas. Já os tratados com corantes de Batata-doce roxa B apresentaram a menor eficiência 26,47%, que pode estar relacionado com a baixa concentração de antocianinas neste corante como visto na tabela 3.

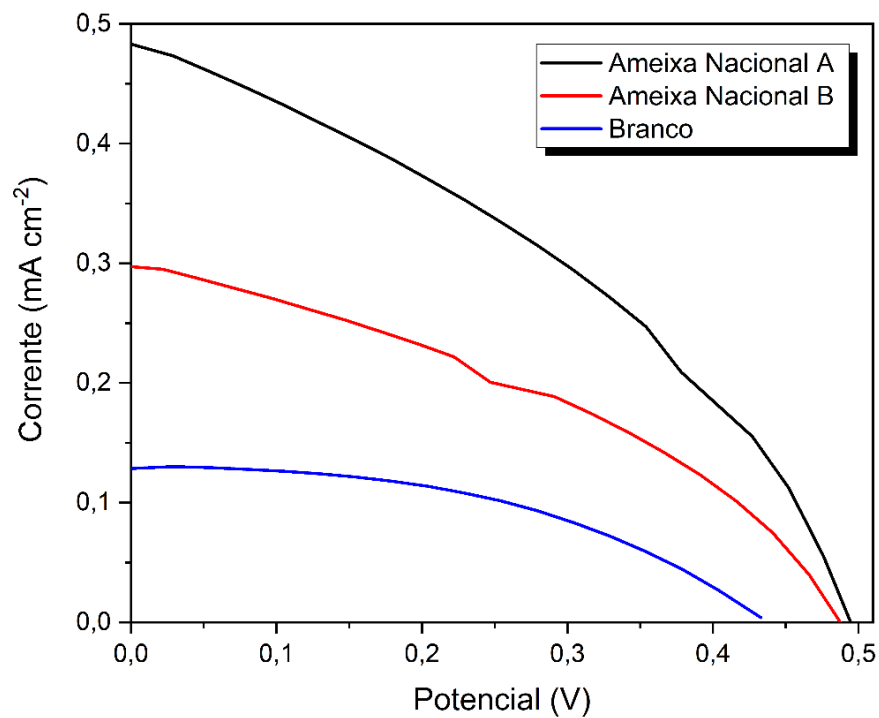
Os resultados das medidas de Curva de densidade de corrente por potencial estão representados nas Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.

**Figura 20** - Curvas  $j - V$  para os extratos da Murta A e B, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .**Figura 21** - Curvas  $j - V$  para os extratos de Cambuí A e B, sob iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

**Figura 22** -Curvas  $j - V$  para os extratos da Batata-doce Roxa A e B, com iluminação de  $100\text{mWcm}^{-2}$ .

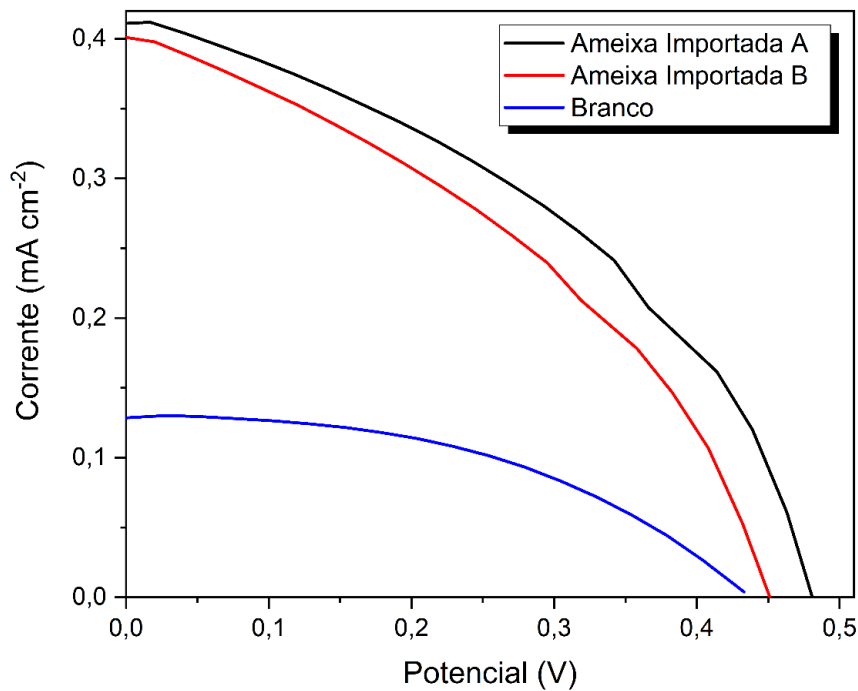


**Figura 23** -Curvas  $j - V$  para os extratos da Ameixa nacional A e B, com iluminação de  $100\text{mW cm}^{-2}$ .





**Figura 24** - Curvas  $j-V$  para os extratos da Ameixa Importada A e B, com iluminação de  $100\text{mW cm}^{-2}$ .



Por meio das medidas de  $j-V$  (densidade de corrente), obtemos todos os parâmetros fotovoltaicos necessários para o cálculo de eficiência da conversão energética ( $\eta$ ), lançando mão da Equação 11. Na Tabela , estão expostos os parâmetros encontrados e a respectiva eficiência para os dispositivos sensibilizados com os corantes naturais em estudo.

**Tabela 5** – Parâmetros foto eletroquímicos para as células sensibilizadas com os corantes naturais em estudo.

Produtos Naturais	$J_{cc}$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$E_{ca}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
<b>Murta A</b>	$0,317 \pm 0,02$	$0,491 \pm 0,03$	$0,422 \pm 0,02$	$0,0657 \pm 0,0012$
<b>Murta B</b>	$0,258 \pm 0,05$	$0,532 \pm 0,09$	$0,482 \pm 0,06$	$0,0662 \pm 0,0027$
<b>Cambuí A</b>	$0,384 \pm 0,03$	$0,499 \pm 0,06$	$0,372 \pm 0,07$	$0,0713 \pm 0,00013$
<b>Cambuí B</b>	$0,218 \pm 0,06$	$0,507 \pm 0,07$	$0,455 \pm 0,03$	$0,0503 \pm 0,00013$
<b>Batata-doce roxa A</b>	$0,307 \pm 0,04$	$0,507 \pm 0,08$	$0,554 \pm 0,05$	$0,0862 \pm 0,00016$
<b>Batata-doce roxa B</b>	$0,200 \pm 0,02$	$0,565 \pm 0,05$	$0,472 \pm 0,02$	$0,0533 \pm 0,00002$
<b>Ameixa Preta Nac. A</b>	$0,482 \pm 0,06$	$0,495 \pm 0,09$	$0,374 \pm 0,01$	$0,0892 \pm 0,00054$
<b>Ameixa Preta Nac. B</b>	$0,298 \pm 0,05$	$0,488 \pm 0,04$	$0,381 \pm 0,02$	$0,0554 \pm 0,0004$
<b>Ameixa Preta Imp. A</b>	$0,411 \pm 0,03$	$0,481 \pm 0,07$	$0,419 \pm 0,05$	$0,0828 \pm 0,00011$
<b>Ameixa Preta Imp. B</b>	$0,401 \pm 0,04$	$0,451 \pm 0,12$	$0,390 \pm 0,03$	$0,0705 \pm 0,00014$
<b>Branco (TiO<sub>2</sub>)</b>	$0,155 \pm 0,03$	$0,433 \pm 0,15$	$0,463 \pm 0,04$	$0,0311 \pm 0,00018$

Fonte: O Autor.

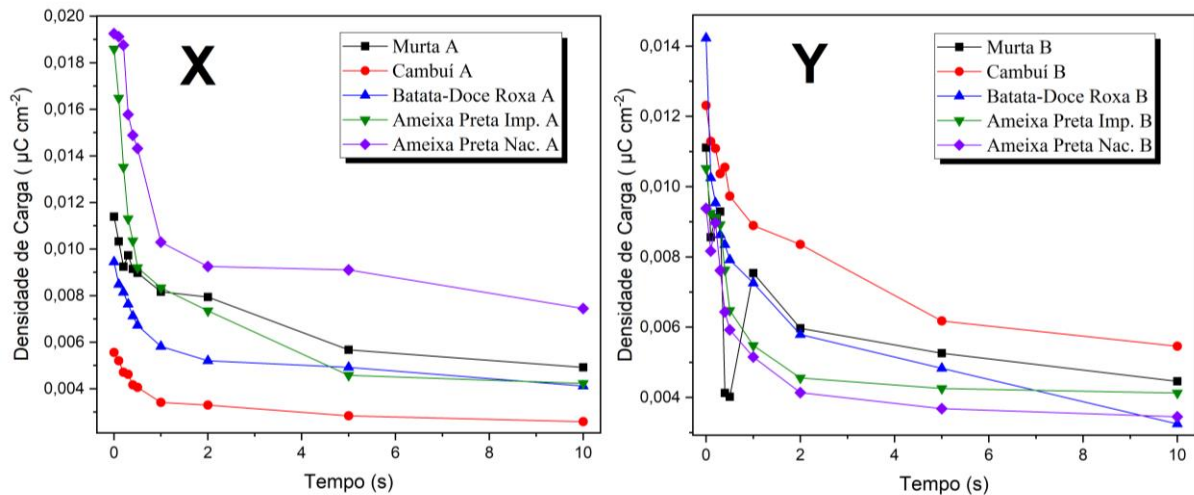
As células sensibilizadas com o corante extraído da ameixa preta nacional A apresentaram o melhor valor de corrente,  $J_{cc} = 0,482 \text{ mA cm}^{-2}$ , e também a maior eficiência  $\eta = 0,0892\%$ . Isso pode ser explicado, segundo HAGFELDT et al. (2010) pois nessa célula houve um maior fluxo de corrente passando pelo circuito externo, fato relatado por TRACTZ (2019), que conseguiu dispositivos sensibilizados com ameixa preta produzindo  $J_{cc} = 0,62 \text{ mA cm}^{-2}$  e eficiência de  $\eta = 0,22\%$ .

De maneira geral, os dispositivos sensibilizados com os corantes naturais em estudo apresentaram valores baixos de corrente, como já era esperado, pois as células sensibilizadas com corantes sintéticos chegando a eficiências  $\eta = 9,60\%$  (MAIA, 2017). Para estudos com corantes naturais eficiências de 0,05, 0,22%, 0,16%, 0,44% e 0,74% são encontradas ervilha azul, cúrcuma, espinafre vermelho, cactos e urucum respectivamente e raramente ultrapassam 1%. As com corantes derivados de Rutênio apresentam eficiências maiores e apresentam a mesma metodologia de montagem, contudo não atingem eficiências maiores pois tem como eletrólito líquido e a metodologia de montagem não garante o selamento o que pode causar perda de carga por efeito difusional do elétron entre as junções do dispositivo (HAGFELDT et al., 2010; JOSEPH et al., 2021; NARAYAN, 2011). Para investigar esses baixos valores de eficiência foram realizadas técnicas sobre as reações de recombinação nestes dispositivos.

### **5.2.2. Recombinação eletrônica**

A técnica extração de carga permite a quantificação da carga armazenada no dispositivo sob condições operacionais. Na figura 24 X-Y, são apresentados os ensaios de decaimento de carga realizados nos dispositivos sensibilizados com os corantes naturais em estudo.

**Figura 25** - Decaimento de Carga para os dispositivos em estudo, (X) dispositivos sensibilizados com extratos em concentração máxima e em (Y) com extratos diluídos em 50%.



O transporte de elétrons no fotoanodo que ocorre por difusão é limitado por estados de armadilhamento, com isso a relação entre a carga estocada na célula e a fotovoltagem (DIAS, 2020). O tempo de decaimento começa a ser medido do instante que a luz é apagada até o momento em que a célula é curto-circuitada. Para encontrar a relação entre a carga extraída e o potencial da célula o ensaio de extração de carga por decaimento de potencial é repetido várias vezes com diferentes tempos de decaimento. A célula é iluminada em condição de potencial de circuito aberto e os elétrons se acumulam até que seja alcançado, um estado fotoestacionário (VIOMAR, 2018). No momento que a luz é apagada, um decaimento ocorre na fotovoltagem promovendo a recombinação dos elétrons com as espécies  $I_3^-$  do eletrólito e os elétrons que não sofrem recombinação, no momento do curto circuito são convertidos em corrente transiente (surto de tensão elétrica que ocorre em um intervalo de tempo muito curto) (BOSCHLOO; HAGFELDT, 2005). Nesse ponto, a célula é curto-circuitada nos diferentes tempos, quando a luz é apagada e a célula condicionada a  $J_{sc}$  (TRACTZ, 2022). Dessa forma, a carga (Q) é calculada seguindo a Equação 15.

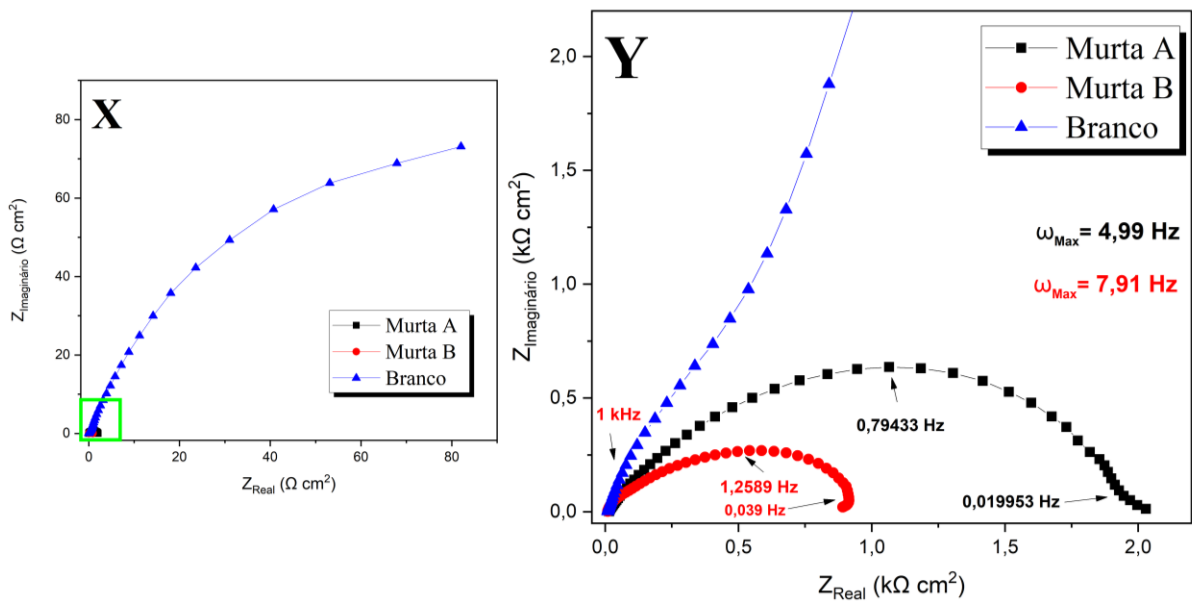
$$Q = \int_0^{\infty} j dt \quad (15)$$

Na Figura 25X-Y, percebe-se que em condições iniciais as células sensibilizadas com “Ameixa preta Nac. A” e “Ameixa preta Imp. A” apresentaram maior facilidade do sistema para os elétrons migrarem para a banda de condução, quando comparado as células

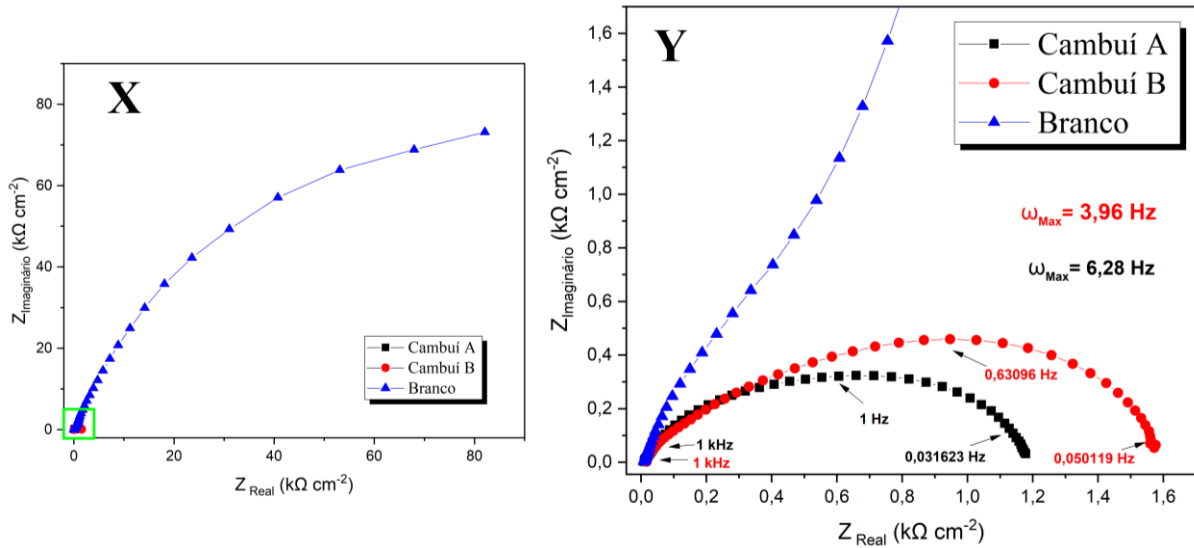
sensibilizadas com o restante dos corantes naturais em estudo que apresentaram maior dificuldade dos elétrons que se encontram no orbital LUMO do corante migrar para a banda de condução do TiO<sub>2</sub>. Apenas sob condições de tempo maiores a dois segundos a extração de carga nas células sensibilizadas com os corantes naturais percebe-se um aumento de carga, superando a produzida pelo dispositivo sem corantes. Seguindo resultados obtidos nas curvas j-V, os dispositivos tratados com corantes da ameixa nacional mais concentrado demonstraram melhores resultados conferindo para os dispositivos sensibilizados por esse corante ocorre adsorção de grupos coordenantes na superfície do semiconductor facilitando a passagem dos elétrons para o circuito externo com mais eficiência comparado aos demais tratamentos (HAGFELDT et al., 2010).

Ainda outra maneira de sondar as propriedades de transporte de carga de dispositivos fotovoltaicos é através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Nas Figuras 26, 27, 28, 29 e 30 estão apresentados resultados para as interfaces TiO<sub>2</sub>/eletrólito e Pt/eletrólito (SARKER et al., 2014; WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

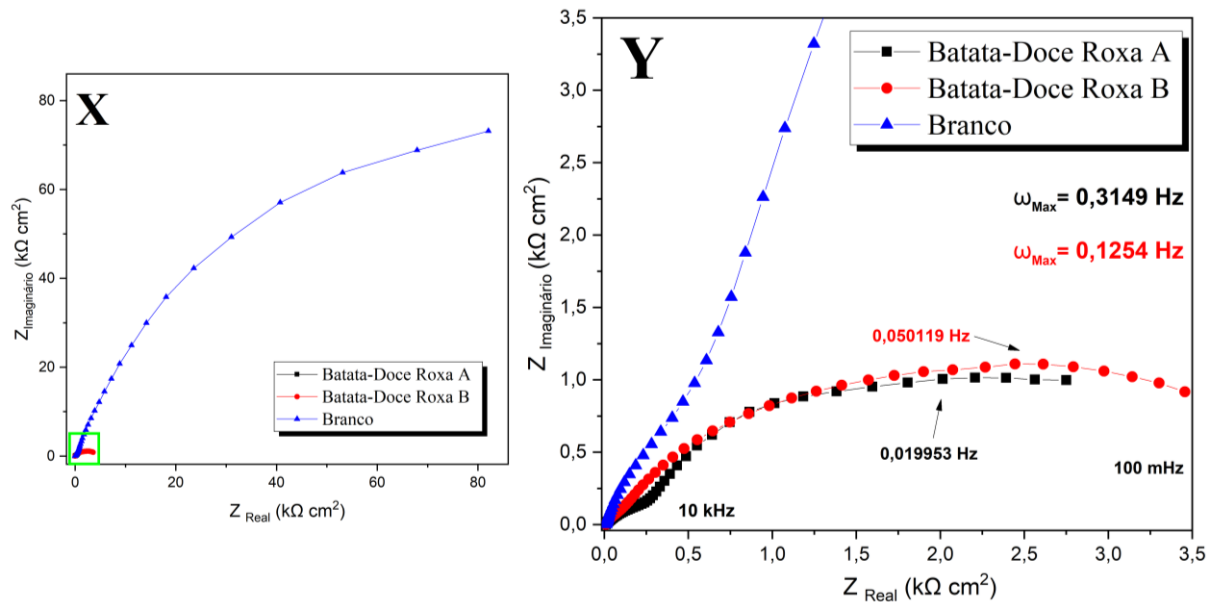
**Figura 26** - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos tratados com os corantes da Murta (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de 100 mW cm<sup>-2</sup> sob perturbação de 10 mV.



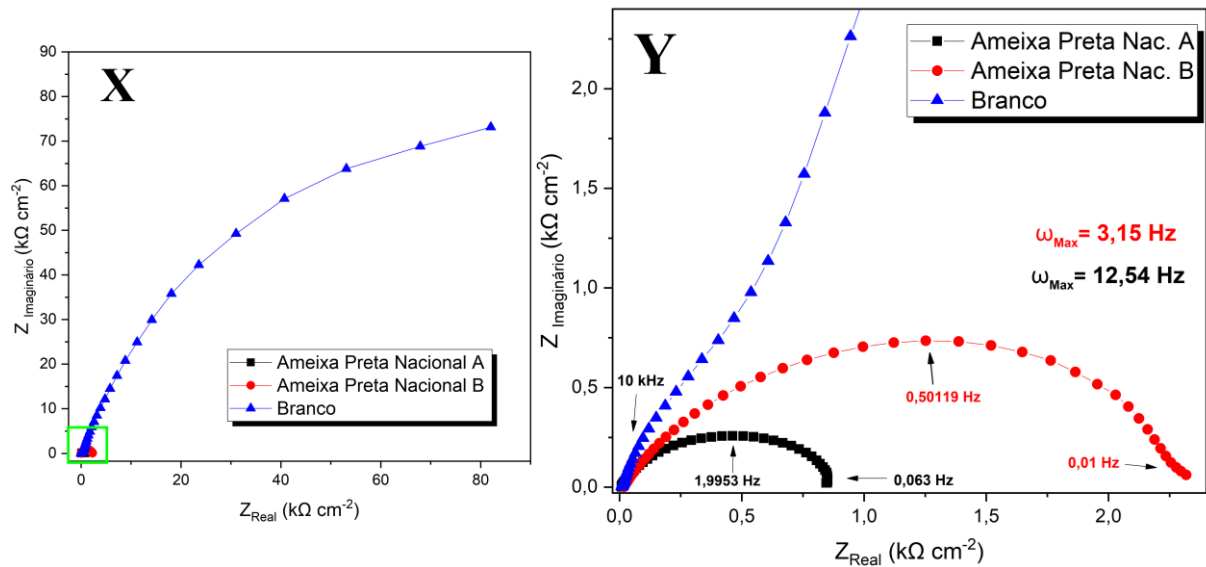
**Figura 27** - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com os corantes a base do Cambuí (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  sob perturbação de  $10 \text{ mV}$ .



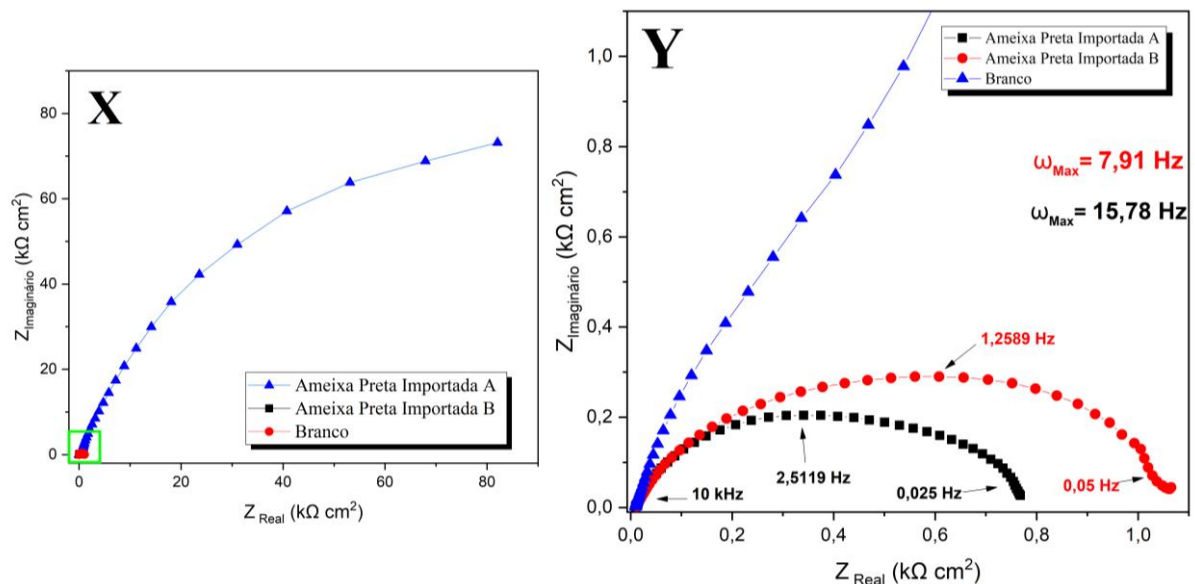
**Figura 28** - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes da Batata doce roxa (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  sob perturbação de  $10 \text{ mV}$ .



**Figura 29** - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes de ameixa preta Nacional (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  sob perturbação de  $10 \text{ mV}$ .



**Figura 30** - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), diagrama de Nyquist, para os dispositivos sensibilizados com corantes da Ameixa Preta Importada (X) e (Y) aproximação no gráfico, sob potência de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$  sob perturbação de  $10 \text{ mV}$ .



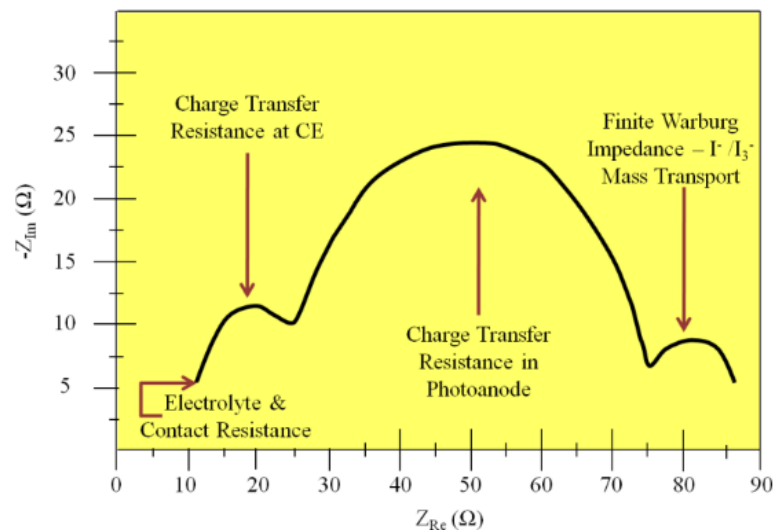
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método de estado estacionário que mede a resposta da corrente à aplicação de uma tensão de corrente alternada (CA) em função da frequência, fato que difere da maioria das análises feitas anteriormente que tem como base a corrente contínua (CC) para verificar oscilações. Uma importante vantagem

do EIE sobre outras técnicas é a possibilidade de utilizar pequenas amplitudes de tensão CA exercendo uma perturbação muito pequena no sistema. Dentre as principais utilidades desta técnica em CSSC está em estudar a cinética de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos, incluindo a elucidação de processos eletrônicos e iônicos salientes nestes dispositivos (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

Para dispositivos ditos ideais, o gráfico Nyquist apresenta três semicírculos (Figura 32) que são característicos de processos eletroquímicos diferentes que ocorrem neste tipo de célula, de acordo com as faixas de frequências em Hertz (Hz) utilizadas. Em frequências elevadas, superiores a 1kHz, ocorre a transferência de carga entre contra eletrodo e eletrólito. Em frequências médias, de 1kHz a 100mHz é registrado o semicírculo relativo aos processos de transporte que ocorrem na interfase óxido/corante/eletrólito. Em baixas frequências, menores que 100 mHz, o semicírculo corresponde à difusão de íons  $I^{-3}$  na solução eletrolítica (DIAS, 2020; SARKER et al., 2014).

Estes processos, serão os mesmos que respondem diferença de ângulo de fase em diferentes frequências tratados mais adiante e são representados por gráficos do tipo Bode dos quais extraímos informações sobre a cinéticas das reações que ocorrem na célula (WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005). Uma vez que a frequência é definida como o inverso do tempo, então os processos que ocorrem em frequências mais elevadas apresentam tempos menores de resposta e representam reações mais rápidas. Logo, mudanças no ângulo de fase em baixas frequências são associadas a reações mais lentas (DIAS, 2020).

**Figura 31** - Típico diagrama de Nyquist para uma CSSC.



Fonte: SARKER et al. (2014).

Os espectros de Nyquist obtidos por medidas de EIE para os dispositivos em estudo

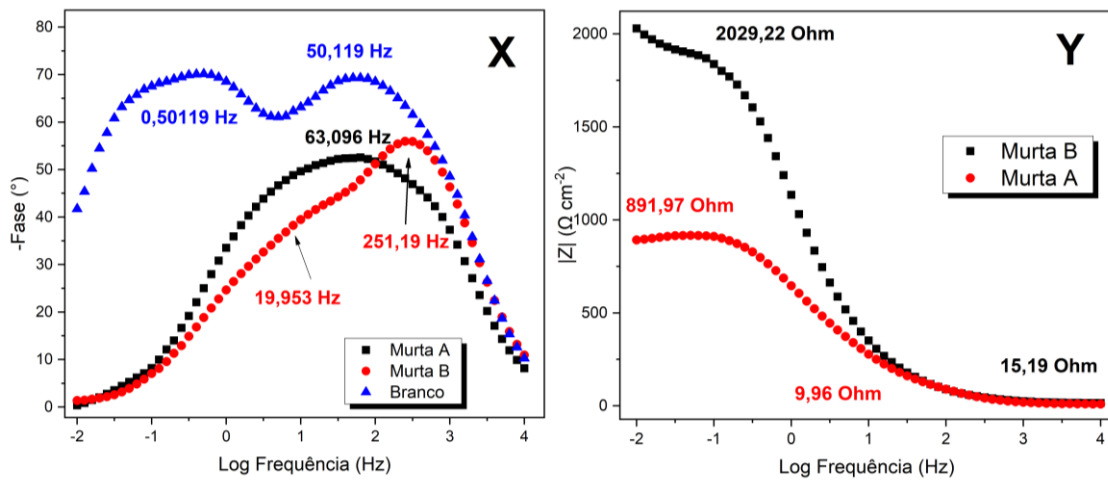
Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 mostram a formação de um semicírculo único, resultado identificado por TRACTZ et al. (2019) onde menciona esse semicírculo como característico de CSSC sensibilizadas por corantes naturais, sendo representativo da transferência de carga na interface do contra eletrodo. Exceto para a os dispositivos sensibilizados com extratos da batata-doce roxa A (mais concentrados) apresentaram dois semicírculos, representando transferência de carga para as duas interfaces, FTO/Pt e eletrodo de trabalho.

Apesar do diagrama de Nyquist enfatizar os elementos em série do circuito, provavelmente o circuito de baixa impedância não será visto, já que o de maior impedância controlará a escala do gráfico (MELO; M. MAIA, 2016). Dessa forma, o primeiro semicírculo, representaria a resistência de transferência de carga no contra eletrodo, e geralmente está na região de kHz, porém, como indicado nas Figuras o  $\omega_{\text{máx}}$  (Frequência correspondente ao ponto máximo) é característico para o segundo semicírculo, que representa as resistências de transferência de carga para o eletrodo de trabalho, envolvendo a interface do semicondutor e no semicondutor/corante/interfaces eletrolíticas, geralmente está na região de 10-100Hz (ISABEL; SEQUEIRA, 2012; WANG; MOSER; GRÄTZEL, 2005).

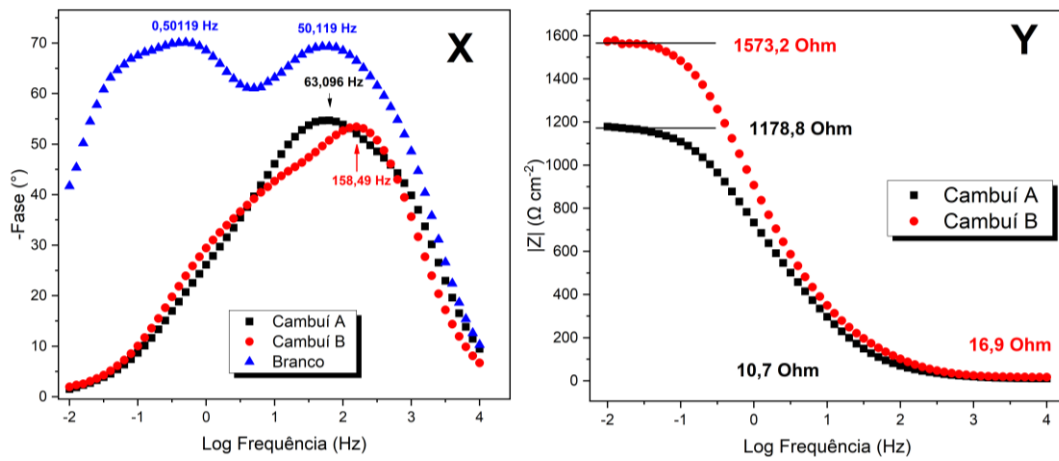
Nas Figuras 32, 33, 34, 35 e 36 estão apresentados os diagramas de Bode, elaborados relacionando-se o logaritmo da frequência com o ângulo de fase da impedância (X) que nos indica o número de processos eletroquímicos que ocorrem nos dispositivos e em (Y) diagrama de Bode relacionando o modulo de impedância com o logaritmo da frequência, assim indicando a resistência eletroquímica que o sistema apresenta com a variação da frequência (MELO; M. MAIA, 2016). Para os dispositivos sensibilizados com os corantes da Murta (Figura 33), ouve redução nos valores de resistência para as CSSC tratadas com o corante Murta B em relação aos de Murta A, diferindo dos demais corantes naturais do estudo em que a resistência aumenta nos dispositivos tratados com os corantes menos concentrados. Isso pode ser relacionado ao fato dos frutos da Murta apresentarem alta concentração de carotenoides em sua composição, segundo (ARAUJO et al., 2015) a concentração de antocianinas e carotenoides são equivalentes e a diluição dos extratos favorece a passagem de corrente nas CSSC tradas com estes corantes.



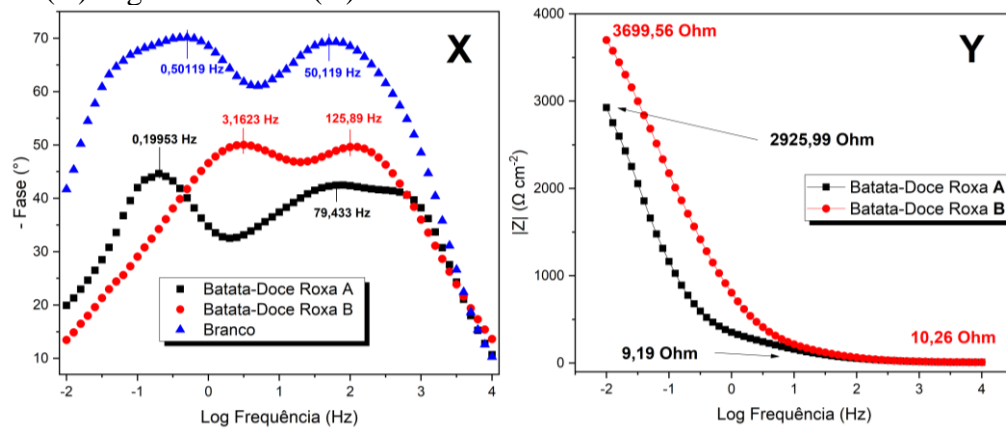
**Figura 32** - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da Murta, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.



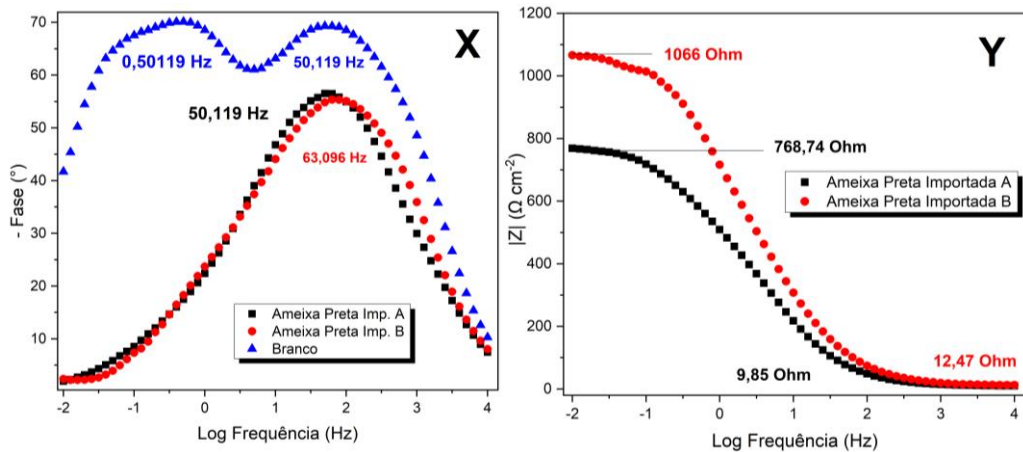
**Figura 33** - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes do cambuí, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.



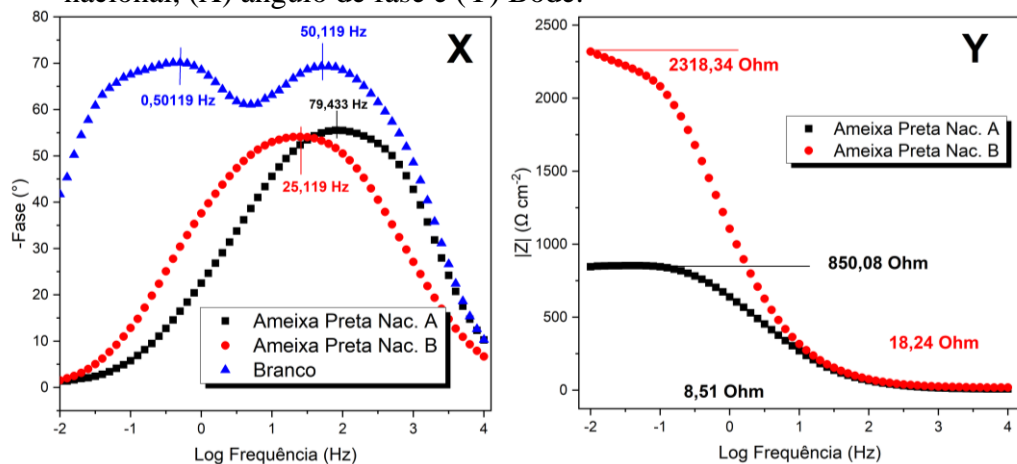
**Figura 34** - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da Batata-doce Roxa, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.



**Figura 35** - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da ameixa preta importada, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.



**Figura 36** - Diagrama de Bode para os dispositivos tratados com corantes da ameixa preta nacional, (X) ângulo de fase e (Y) Bode.



Para as medidas de ângulo de fase (X), nota-se que nenhum dos dispositivos apresentaram aos três processos característicos de uma CSSC ideal (SARKER et al., 2014). Para a célula sem nenhum sensibilizador, apenas TiO<sub>2</sub>, percebe-se a presença de dois picos sendo um em frequência média (50,11Hz) característica a de transferência de carga que está relacionada aos processos de transporte que ocorrem na interface óxido/corante/eletrólito e em baixas frequências (0,5Hz) retratando a possibilidade do pico relacionado a interface FTO/Pt/eletrólito está mascarado pelos processos do fotoanodo.

Apenas os dispositivos sensibilizados com os corantes de Batata-doce roxa (Figura 33) apresentaram, como demonstrado anteriormente, dois processos de transferência de carga, com os resultados do ângulo de fase identifica-se os processos são semelhantes aos que ocorreram no dispositivo Branco (TiO<sub>2</sub>). Diferente das análises anteriores, os dispositivos sensibilizados com a Murta B (Figura 33) e Cambuí B (Figura 34) apresentaram um pico com leve

desdobramento lateral indicando um segundo processo de transferência de carga mascarado pelo diagrama de Nyquist.

A frequência exerce influência na interpretação do módulo de impedância, pois diferentes variáveis são mostradas dependendo em que estado ela se encontra. Para altas frequências, a resistência do eletrólito ( $R_e$ ) domina a impedância e pode ser lido no eixo vertical de alta frequência. Já para frequências mais baixas, a resistência de transferência de carga também contribui, e o circuito se aproxima de uma resistência pura, porém, com valor da resistência do eletrólito somado a resistência da interface do eletrodo de trabalho ( $R_t$ ), assim o ( $R_e+R_t$ ) é lido no lugar do eixo vertical designado à baixa frequência (MELO; M. MAIA, 2016; SARKER et al., 2014; VERGÉS, 2005). A tabela 5 encontram-se os valores de resistência para os dispositivos em estudo.

**Tabela 6** - Valores de resistividade para a transferência de carga nos dispositivos estudados.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Re (Ohm)</b>	<b>(Re+Rt) (Ohm)</b>	<b>Rt (Ohm)</b>
<b>Murta A</b>	15,19	2029,22	2014,03
<b>Murta B</b>	9,96	891,97	882,01
<b>Cambuí A</b>	10,7	1178,8	1168,1
<b>Cambuí B</b>	16,9	1573,2	1556,3
<b>Ameixa Preta Nac. A</b>	8,51	850,08	841,57
<b>Ameixa Preta Nac. B</b>	18,24	2318,34	2300,1
<b>Batata-Doce Roxa A</b>	9,19	2925,99	2916,8
<b>Batata-Doce Roxa B</b>	10,26	3699,5	3689,24
<b>Ameixa Preta Imp. A</b>	9,85	768,74	758,89
<b>Ameixa Preta Imp. B</b>	12,47	1066	1053,53

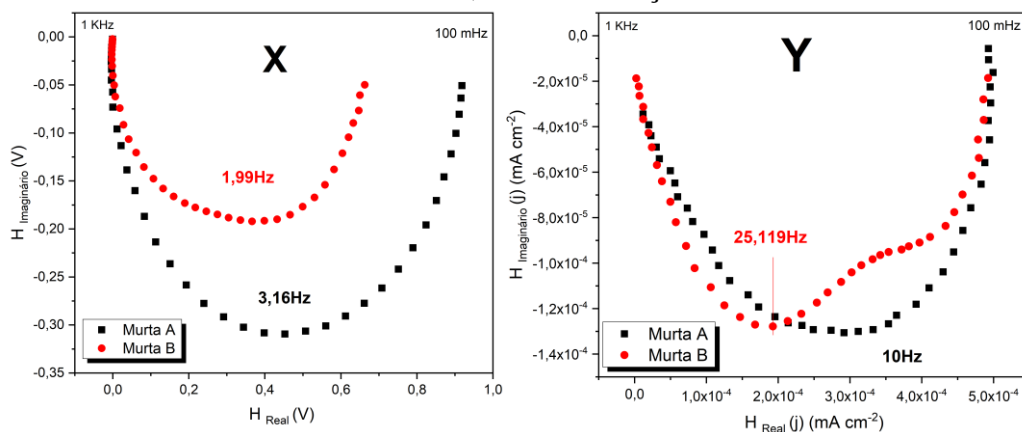
Fonte: O Autor.

Todos os dispositivos apresentaram significativa redução nos valores de resistência a transferência de carga comparadas ao dispositivo sem tratamento com corantes, a qual demonstrou resistência tendendo ao infinito. Entretanto, estão com resistividade elevada o que dificulta a passagem dos elétrons reduzindo a eficiência de conversão de carga. De acordo com dados da Tabela 5, o aumento da resistividade seguiu a seguinte ordem da menor para a maior: Ameixa preta Imp. A > Ameixa preta nac. A > Murta B > Ameixa preta Imp. B > Cambuí A > Cambuí B > Murta A > Ameixa preta Nac. B > Batata-doce Roxa A > Batata-doce Roxa B. Dessa forma, pela variação do módulo de Impedância, os dispositivos tratados com Ameixa preta Imp. A e também menor resistência a transferência de carga.

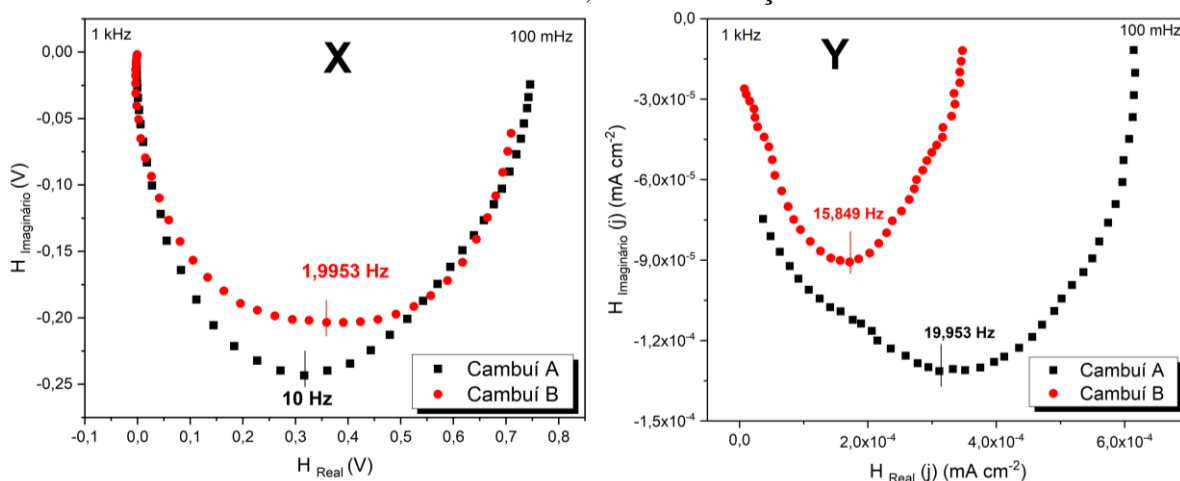
Nas Figuras 37, 38, 39, 40 e 41 são apresentados os diagramas de IMVS e IMPS obtidos

para CSSC estudadas.

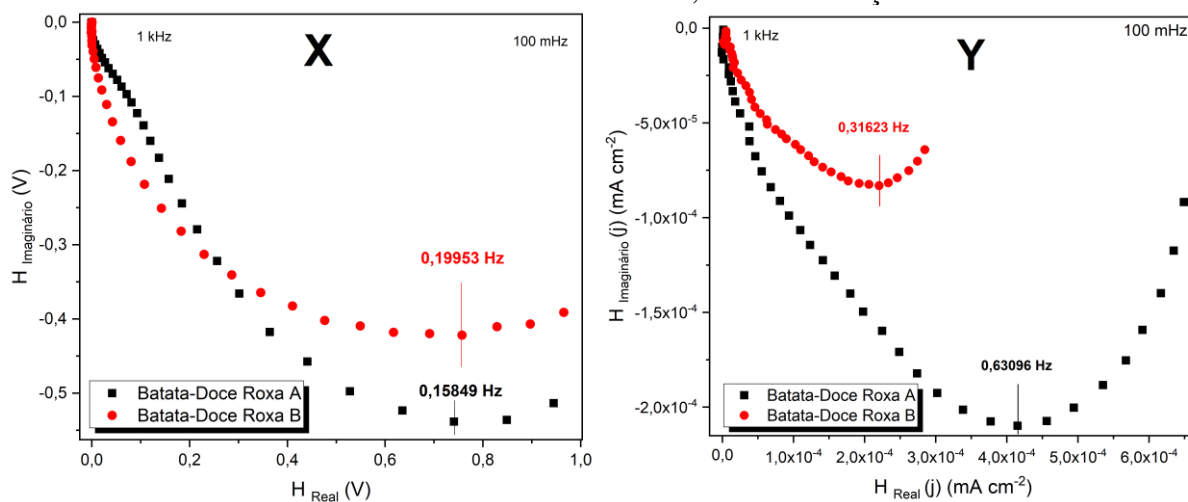
**Figura 37** - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Murta, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



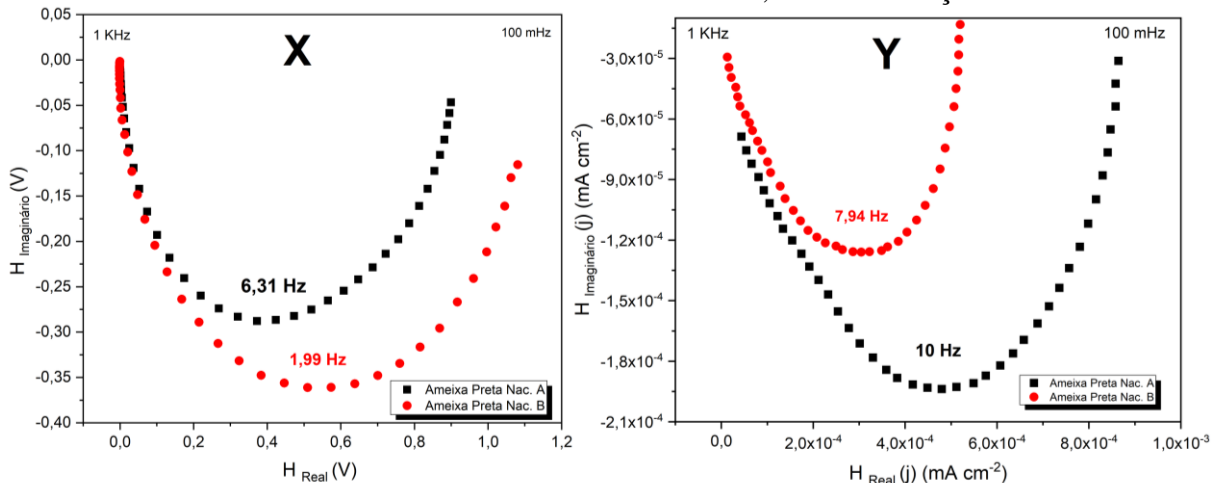
**Figura 38** - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes do Cambuí, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



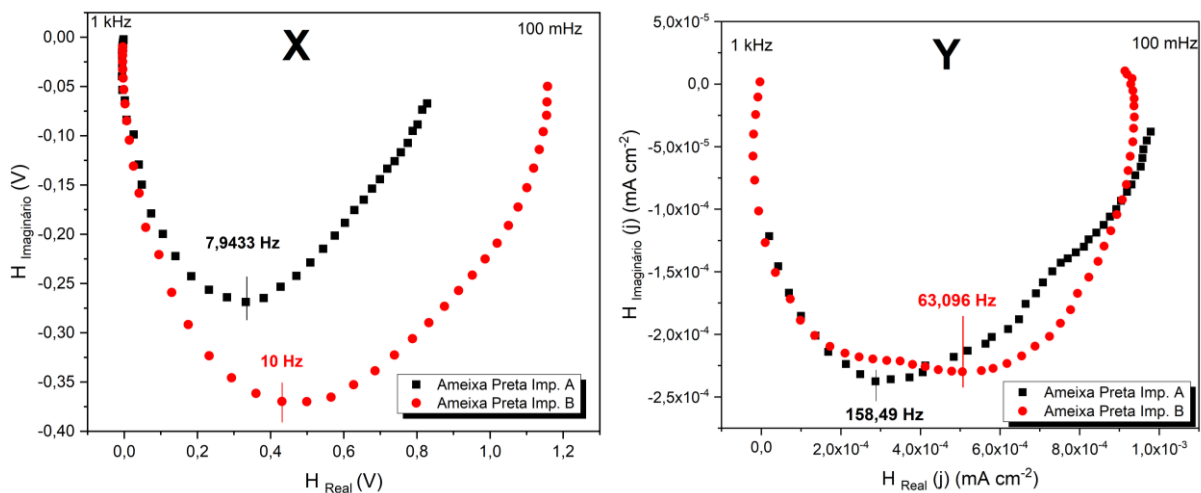
**Figura 39** - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Batata-doce Roxa, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 40** - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Ameixa Preta Nacional, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



**Figura 41** - Diagrama de Nyquist obtidos por IMVS (X) e IMPS (Y) para as CSSC sensibilizadas com corantes da Ameixa Preta Importada, com iluminação de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .



O processo de transporte e de recombinação dos elétrons dos dispositivos em estudo podem ser investigadas por técnicas chamadas Espectroscopia de fotocorrente de intensidade modulada (IMPS) e também Espectroscopia de fotovoltagem de intensidade modulada (IMVS) atribuindo uma perturbação no sistema. Para obter dados de IMVS opera-se em condição de potencial de circuito aberto, desse modo a concentração de elétrons é acumulada até um estado fotoestacionário, possibilitando estudar a recombinação dos elétrons com os íons  $\text{I}^{-3}$ . Para a obtenção de dados de IMPS, assume-se que não ocorre reação de recombinação, pois, o dispositivo está em curto circuito, com isso obtemos resultado do decaimento do tempo entre a geração e coleta de elétrons que corresponde à fotocorrente em estado estacionário (DIAS, 2020; KIM; RYU, 2012; VIOMAR, 2018).

Com os dados apresentados nas curvas obtidas de IMPS e IMVS (Figura 36 a 40) as

constantes cinéticas podem ser mensuradas, o tempo de vida eletrônico ( $\tau_r$ ), o tempo de transição eletrônica ( $\tau_e$ ), com auxílio das Equações 13 e 14. Os parâmetros cinéticos calculados são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 7** - Tempos de ejeção e transporte  $\tau_r$  e  $\tau_e$  para os dispositivos sensibilizados com os corantes em estudo.

Matéria Prima	(IMVS) (Hz)	$\tau_r$ (s)	(IMPS) (Hz)	$\tau_e$ (s)
Murta A	3,16	0,050365	10	0,015915
Murta B	1,99	0,079977	25,119	0,006336
Cambuí A	10	0,015915	19,953	0,007976
Cambuí B	1,9953	0,079765	15,849	0,010042
Ameixa Preta Nac. A	6,31	0,025223	10	0,015915
Ameixa Preta Nac. B	1,99	0,079977	7,94	0,020045
Batata-Doce Roxa A	0,15849	1,004195	0,63096	0,252243
Batata-Doce Roxa B	0,19953	0,797649	0,31623	0,503289
Ameixa Preta Imp. A	7,9433	0,020036	158,49	0,001004
Ameixa Preta Imp. B	10	0,015915	63,096	0,002522

Fonte: O Autor.

O tempo de transição eletrônico ( $\tau_e$ ) foi maior para os dispositivos sensibilizados com os corantes de Batata-doce roxa como apresentado na Tabela 6. O tempo de transição é controlado pela difusão dos transportadores de cargas gerados na parte externa do filme alcançar o corante, esse processo é lento, permitindo que alguns elétrons sofram recombinação. Assim, como os dispositivos tratados com extrato de batata roxa apresentaram tempos de transição elevados os elétrons foto injetados são coletados. Porém, este mesmo tratamento demonstrou os tempos de vida eletrônico mais altos esses valores sugerem uma lentidão na reação de transporte eletrônico nas células, que precisaria ser maximizada, visando maiores foto-correntes. Desse modo, os resultados oferecem dados reforçando a criação de estados de armadilhamento na interface eletrólito/corante/semicondutor reforçando resultados anteriores (DIAS, 2020; TRACTZ, 2022).

## 6. CONCLUSÕES

Todos os corantes estudados demonstraram capacidade de converter energia, porém, a eficiência dos dispositivos solares sensibilizados por corantes naturais extraídos da Ameixa preta Nacional, Ameixa Preta Importada, Batata-Doce Roxa, Murta e Cambuí foram baixos, dentre os que se destacaram foi a Ameixa preta nacional apresentando  $J_{cc} = 0,482 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $E_{ca} = 0,495 \text{ V}$ ,  $FF = 0,374$  como demonstrados pelas curvas de densidade de corrente, apresentando  $\eta = 0,0892\%$  de eficiência para a metodologia estudada.

Para o comportamento eletroquímico de CSSC de FTO/TiO<sub>2</sub>/corante natural e eletrólito/Pt/FTO, com análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) as CSSC que apresentaram menores índices de resistência ao transporte de carga foram os sensibilizados com corantes de Ameixa Importada A com 758,89 Ohm, constatou-se que os dispositivos apresentaram altos índices de resistência a transferência de carga entre as interfaces, principalmente para a interface do anodo sendo está prejudicada com o tratamento com corantes naturais.

O efeito da concentração de antocianinas dos corantes estudados como foto-sensibilizadores em CSSC, identificou-se que soluções mais concentradas apresentam melhores resultados. Com exceção aos extratos da Murta B, que apresentou melhora em termos de resistividade do sistema a transferência de carga comparada ao tratamento Murta A.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI SHEHAT, W.; SOHAIL AKH, MD.; ALAM, T. Extraction and Estimation of Anthocyanin Content and Antioxidant Activity of Some Common Fruits. **Trends in Applied Sciences Research**, v. 15, n. 3, p. 179–186, 15 abr. 2020.

ALVES, G. G. **Materiais e métodos de fabricação de células solares híbridas DSSC para integração em edificações**. São Paulo: Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo, 2016.

ANEEL. **Relatório 2021**. Disponível em: <<https://antigo.aneel.gov.br/>>. Acesso em: 16 out. 2022.

ANZANELLO, R. et al. **Cultivares potenciais de pessegueiro, ameixeira, pereira, kiwizeiro e amoreira-preta para a região da Encosta Superior da Serra do Nordeste**. Porto Alegre - RS: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/ddpa>>.

ARAUJO, D. R. et al. Caracterização dos estádios de maturação dos frutos da murta. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, n. 2, 30 jun. 2016.

ARAUJO, D. R. DE. Desenvolvimento, maturidade fisiologia e armazenamento dos frutos da murta. 2013.

ARAUJO, D. R. DE et al. Características físicas, químicas e físico-químicas dos frutos da murta. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 3, p. 11, 20 jul. 2015.

BANTAS, S. G.; POMPERMAYER, F. M. Viabilidade econômica de sistemas fotovoltaicos no Brasil e possíveis efeitos no setor elétrico . **Instituto de pesquisa econômica aplicada - IPEA**, maio 2018.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia de Infravermelho**. 1. ed. [s.l.] Editora UFV, 2007. v. 1

BERNARDES, J. et al. Construção e caracterização de uma célula fotoelétrica para fins didáticos. **Revista Brasileira de ensino de Física**, v. 4, p. 555–561, 2006.

BETZ, M. **Efeito Foto elétrico**. Disponível em: <[https://www.if.ufrgs.br/~betz/iq\\_XX\\_A/fotoElec/aFotoElecFrame.htm](https://www.if.ufrgs.br/~betz/iq_XX_A/fotoElec/aFotoElecFrame.htm)>. Acesso em: 16 fev. 2022.

BORDIGNON JR., C. L. et al. Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 183–188, 2009.

BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Activation Energy of Electron Transport in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 24, p. 12093–12098, 1 jun. 2005.

BRASIL. **Normativa nº 482/2012. D.O. de 19.04.2012, seção 1, p. 53, v. 149, n. 76**. BrasilDiário Oficial da União, , 17 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/autenticidade.html>>



BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, 1997.

BROUILLARD, R. The in vivo expression of anthocyanin colour in plants, *Phytochemistry*. v. 22, p. 1311–1983, 1983.

CAHEN, D. et al. Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 9, p. 2053–2059, 1 mar. 2000.

CARUSO, F.; OGURI, V. Sobre a necessidade do conceito de fóton. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, p. 1–7, 2021.

CASTAÑEDA-OVANDO, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 15 abr. 2009.

CATRO E MELLO, R. A. DE,; ET-AL. COT-130-8-mar-2021 batata roxa embrapa antioxidantes. **Embrapa**, v. 130, jan. 2021.

CEAGESP. **Ameixa Importada**.

CNCFLORA. **Eugenia gracillima in Lista Vermelha da flora brasileira** . Disponível em: <[http://cncflora.jbrj.gov.br/portal/pt-br/profile/Eugenia gracillima](http://cncflora.jbrj.gov.br/portal/pt-br/profile/Eugenia_gracillima)>. Acesso em: 9 maio. 2022.

CORREIA, E. D. S.; DANTAS, J. D. M.; ANDRADE, J. E. DE. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. **Scientia Plena**, v. 13, n. 01, 13 jan. 2017.

DANTAS, S. G.; POMPERMAYER, F. M. **Viabilidade econômica de sistemas fotovoltaicos no Brasil e possíveis efeitos no setor elétrico**.

DE SOUZA, P. P. **Capacidade De Soluções Envolvendo Ácidos Orgânicos Na Extração De Antocianinas Presentes Nas Cascas Da Jabuticaba (Myrciaria Cauliflora) E Nas Folhas Do Repolho Roxo (Brassica Oleracea)**. Pinhalzinho - SC: Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), 2019.

DIAS, B. V. **Produção e caracterização de células solares sensibilizadas por corante: FTO/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> e FTO/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>**. Guarapuava - PR: UNICENTRO, 2020.

DÖRING, H. W. Geissmann, T. A.: *The Chemistry of Flavonoid Compounds*; Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris; 1962; VIII + 666 S.; gr. 8°; £ 7 10 s. **Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde**, v. 100, n. 1, p. 60–61, 1963.

EL DARRA, N. et al. Comparative Study between Ethanolic and  $\beta$ -Cyclodextrin Assisted Extraction of Polyphenols from Peach Pomace. **International Journal of Food Science**, v. 2018, p. 1–9, 2018.

ELÍSIO JOSÉ, A. **Compostos fenólicos e atividades antibacteriana em acessos de Ipomoea Batatas (L.) LAM (Batata-Doce)**. Porto Alegre: UFRGS, 2012.

ELY, F.; SWART, J. W. Energia solar fotovoltaica de terceira geração. **IEEE**, 2014.

ESPANHA. **Frutas de huesco: campana 2021** . Madrid: [s.n.].

ESSNER, J. **Dye sensitized solar cells: Optimization of Gratzel solar cells towards plasmonic enhanced photovoltaics**. Manhattan - Kansas: Kansas State University, 2008.

FEITOSA, A. D. V.; SOUSA, J. H. D. A.; CAVALCANTE, F. S. Á. Células solares sensibilizadas com corantes naturais extraído das plantas Neridium oleander e portulaca. **Ciência e Natura**, v. 38, n. 3, p. 1191, 28 set. 2016.

GAMA, D. C. et al. O cambuí (*Myrciaria tenella* (DC) O. BERG; MYRTACEAE): extrativismo e geração de renda em Ribeira do Pombal-Bahia. **Revista Brasileira de Agroecologia**, 2017.

GOES, M. DE S. **Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2010.

GOMES, B. T. **Microencapsulados de extrato do resíduo de acerola: aspectos físico-químicos e compostos bioativos**. Alegre - ES: Universidade Federal do Espírito Santo, 2020.

GRAÇA, C. Condutores, Isolantes, Semicondutores e Supercondutores. Em: **Física Geral e Experimental III**. [s.l.: s.n.].

GRAS, C. C. et al. Anthocyanins from purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) and their color modulation by the addition of phenolic acids and food-grade phenolic plant extracts. **Food Chemistry**, v. 235, p. 265–274, nov. 2017.

GRAZIOLI, A. S.; DA ROSA, G. S. **Análise de antocianinas e carotenoides da pimenta vermelha dedo-de-moça (*capsicum baccatum* var. *pendulum*) sob diferentes condições de armazenamento e processamento**. Florianópolis - SC: [s.n.].

GREEN, M. A. et al. Very High Efficiency Silicon Solar Cells-Science and Technology. **IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES**, v. 46, n. 10, 1999.

GUIMARAES, R. R.; PARUSSULO, A. L. A.; ARAKI, K. Impact of nanoparticles preparation method on the synergic effect in anatase/rutile mixtures. **Electrochimica Acta**, v. 222, p. 1378–1386, 20 dez. 2016.

HAGFELDT, A. et al. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595–6663, 10 nov. 2010.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física: óptica e física moderna**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M. J. C.; SILVA, B. V. Usando as cores da Natureza para atender aos desejos do consumidor: substâncias naturais como corantes na indústria alimentícia. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 394–420, 2013.

HARBORNE, J. B.; GRAYER, R. J. The anthocyanins. In: *The flavonoids: advances in research since 1980*. **Chapman e Hall**, 1988.

HOSSAIN, M. K. et al. Effect of dye extracting solvents and sensitization time on photovoltaic performance of natural dye sensitized solar cells. **Results in Physics**, v. 7, p. 1516–1523, 2017.

IBGE. **IBGE - Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10 nov. 2022.

ISABEL, S.; SEQUEIRA, H. **Células Solares Sensibilizadas por novos Corantes Derivados de Cumarinas**. Lisboa - Pt: Universidade de Lisboa, 2012.

ITAIPU. **Relatório Anual**. Disponível em: <<https://www.itaipu.gov.br/institucional/relatorio-anual>>. Acesso em: 16 set. 2022.

JANSOM, C.; BHAMARAPRAVATI, S.; ITHARAT, A. Major anthocyanin from ripe berries of *Cleistanthus nervosus* var. *paniala* project. **Thammasat Medical Journal**, v. 8, 2008.

JESUS, M. S. C. DE. **Pigmentos Naturais em Diferentes Variedades de Batatas-doces**. Seropédica, RJ: UFRRJ, 2021.

JOSEPH, S. et al. Performance of Natural Dye Extracted from Annatto, Black Plum, Turmeric, Red Spinach, and Cactus as Photosensitizers in TiO<sub>2</sub>NP/TiNT Composites for Solar Cell Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2021, 2021.

KIM, G.-O.; RYU, K.-S. Dynamic Response of Charge Transfer and Recombination at Various Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells Investigated Using Intensity Modulated Photocurrent and Photovoltage Spectroscopy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 2, p. 469–472, 20 fev. 2012.

KUMARA, N. T. R. N. et al. DFT/TDDFT and experimental studies of natural pigments extracted from black tea waste for DSSC application. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 2013.

LEE, J. et al. Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. **Journal of AOAC international**, v. 88, 2005.

LERMEN, V. L.; FREITAS, H. R.; SILVA, A. F. construção do conhecimento agroecológico na chapada do Araripe. **Revista Campo-Território**, v. 16, n. 43 Dez., p. 13–23, 1 abr. 2022.

LIMA, A. A. et al. An overview of photovoltaic energy conversion principles. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 42, 2020.

LOPES, T. J. et al. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291–297, 2007.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

MAIA, G. A. R. **Caracterização de sistemas fotovoltaicos híbridos a base de óxido de zinco**. Guarapuava - PR: UNICENTRO, 2017.

MANOEL ALEIXO, L. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys - Liberdade de aprender**, 2003.

MARÇO, P. H.; POPPI, R. J.; SCARMINIO, I. S. Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1218–1223, 20 set. 2008.

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in

food products. **Food Chemistry**, v. 25, p. 207–225, 1987.

MELO, R. A. DE C. E.; et al. **BRS Anembé : nova cultivar de batata-doce de polpa roxa , rica em antioxidantes. Comunicado Técnico**, 2021.

MELO, R. S.; M. MAIA, F. T. M. Avaliação do uso de circuitos equivalentes na análise por impedância eletroquímica de revestimentos anticorrosivos. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, 2016.

MENESES, N. G. T. et al. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 152–158, 2013.

MME. **Resenha Energética Brasileira**. Brasília - DF: [s.n.].

MORAES, M. DE. **Mudança no setor elétrico provoca corrida pela energia solar**.

MUNIZ, E. C. et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, v. 37, n. 3, p. 1017–1024, abr. 2011.

NARAYAN, M. R. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, set. 2011.

NEI DE FREITAS, J. **Celulas fotovoltaicas hibridas de polimeros condutores e nanoparticulas inorganicas**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 25 ago. 2009.

NREL, T. E. **Best Research-Cell Efficiency Chart**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>>. Acesso em: 16 out. 2022.

OLIVEIRA, I. R. N. DE. Aplicação de Espectroscopia de Infravermelho e Métodos Multivariados para a avaliação de características Funcionais em Extratos de Antocionanas. **Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa**, v. 3, n. 7, p. 132, 2015.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. low-cost, high-efficiency solar cell based on dey-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, 1991.

P. R. VERONESE. Junções: Estudo de junções semicondutoras. Em: **SEL-EESC-USP**. [s.l: s.n.].

PARUSSULO, A. L. A. **Conceitos Supramoleculares e Morfologia Interfacial em Células Solares de TiO<sub>2</sub>**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2013.

PATROCÍNIO, A. O. T.; ILHA, N. Y. M. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais. **Quim. Nova**, v. 33, n. 3, p. 574–578, 2010.

PESSOA, C. DE O. **Ponto de colheita, efeito do 1-metilciclopropeno, etileno e do armazenamento refrigerado em ameixa “gulfblaze”**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2016.

PLOWMAN, B. J. et al. Electrocatalytic and SERS activity of Pt rich Pt-Pb nanostructures formed via the utilisation of in-situ underpotential deposition of lead. **Journal of Solid State**

**Electrochemistry**, v. 18, n. 12, p. 3345–3357, 9 dez. 2014.

RIBEIRO, Y. H. L. et al. Estudos Teóricos e Experimentais sobre o CuInSe<sub>2</sub> e sua Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos. **VI Congresso Brasileiro de Energia Solar**, 2016.

RIFFEL, R. **Insolação Solar**. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/fis02001/aulas/insolacao.htm>>. Acesso em: 16 out. 2022.

ROCKENBACH, I. I. et al. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera*) variedades Tannat e Ancelota. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, p. 238–244, dez. 2008.

RODRIGUES, N. **Geração distribuída no Brasil: A Lei 14.300 institui marco legal em 2022**.

RYBKA, A. C. P. et al. Chemical characterization and antioxidant capacity of “Cambui” (*Myrciaria tenella*) products. **Comunicata Scientiae**, v. 9, n. 4, p. 695–699, 2018.

SANTOS, E. F. et al. Caracterização físico-química, compostos bioativos e atividade antioxidante total de frutos de cambuizeiro. **Revista Ouricuri**, v. 1, p. 64–079, 2017.

SARKER, S. et al. **Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: Fundamentals and spreadsheet calculation**. **International Journal of Photoenergy**, 2014.

SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.

SIGMA-ALDRICH. **N719 - cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/n719?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=n719&type=product>>. Acesso em: 9 nov. 2022.

SILVA, Í. M. A. DA et al. Aceitabilidade Sensorial de uma Bebida Alcoólica à Base de Cambuí (*Myrciaria tenella*). **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, dez. 2015.

SIMÕES SILVA, V. et al. Extração e quantificação de antocianinas da casca de batata doce roxa. **Galoá**, 2016.

SONAI, G. G. 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, 1 dez. 2015.

STEINER, A. D. **Aditivos naturais encapsulados em sílicas híbridas: aplicação em conservação de alimentos**. Porto Alegre - RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

STRAUSS, R. et al. Radiografia da agropecuária gaúcha 2022. **Departamento de Políticas Agrícolas e Desenvolvimento Rural**, 2022.

SUN, X. et al. Mixed P25 nanoparticles and large rutile particles as a top scattering layer to enhance performance of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> based dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 337, p. 188–194, maio 2015.

THAVASI, V. et al. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 81–99, jan. 2009.

TRACTZ, G. T. et al. Evaluation of adsorption and electrochemical study of solar cells produced with TiO<sub>2</sub> and dye extracted from Hibiscus. **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 512–518, 1 maio 2018.

TRACTZ, G. T. **Uso de corantes naturais em células solares de TiO<sub>2</sub>**. Guarapuava: UNICENTRO, 2019.

TRACTZ, G. T. et al. Recombination study of dye sensitized solar cells with natural extracts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 371–378, 2019.

TRACTZ, G. T. et al. Células Solares Sensibilizadas por Corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, p. 748–774, 2020.

TRACTZ, G. T. **Óxidos de TiO<sub>2</sub> dopados com NB: Síntese e aplicação em células fotovoltaicas de terceira geração**. Guarapuava - PR: UNICENTRO, 2022.

VALERIO, T. L. **Influência do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em células solares fotovoltaicas a base de ZnO**. Guarapuava: Universidade Estadual do Centro Oeste, 2018.

VALLS, J. et al. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 43, p. 7143–7172, 23 out. 2009.

VARGAS, N. S. DE. **Concentração de antocianinas do bagaço do mirtilo por osmose direta**. Porto Alegre - RS: UFRGS, 2017.

VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. **Energia Fotovoltaica: Conceitos e aplicações**. 1. ed. São Paulo: ERICA, 2012.

VIOMAR, A. et al. Influence of obtaining method of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> particles used in dye sensitized solar cells consisting of TiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 889–900, 2016.

VIOMAR, A. **Desenvolvimento e caracterização de célula solar por corantes composta de TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Guarapuava - PR: UNICENTRO, 2018.

VITORETI, A. B. F.; et al. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 4, 2017.

WANG, Q.; MOSER, J. E.; GRÄTZEL, M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 14945–14953, 11 ago. 2005.

WANG, S.; NIE, S.; ZHU, F. Chemical constituents and health effects of sweet potato. **Food**

**Research International**, v. 89, p. 90–116, nov. 2016.

WEGEMANN, K. G. et al. Desenvolvimento e caracterização de indicador de Temperatura a partir de PVA, PVP e antocianinas para aplicações em embalagens inteligentes. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 29 set. 2016.

ZHANG, X. et al. Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO<sub>2</sub> nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 80–92, 1 set. 2019.

ZOLKEPLI, Z. et al. Efficiency enhancement of cocktail dye of *Ixora coccinea* and *Tradescantia spathacea* in DSSC. **Journal of Biophysics**, v. 2015, 2015.

## Anexo I - Curriculum Vitae do Mestrando

**Rafael Theisen**

Curriculum Vitae

---

### Nome civil

**Nome** Rafael Theisen

### Dados pessoais

**Filiação** Paulo Theisen e Eliane Ines Lermen Theisen  
**Nascimento** 14/01/1994 - Planalto/PR - Brasil  
**Carteira de Identidade** 125613985 SSP-PR - PR - 03/06/2013  
**CPF** 088.203.909-14

---

### Formação acadêmica/titulação

**2020** Mestrado em Mestrado em Bioenergia.  
 Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil  
 Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
 Co-orientador: André Lazarin Gallina  
 Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

**2014 - 2018** Graduação em Química.  
 Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Chapeco, Brasil  
 Título: ESTUDO DE EXTRATOS ÁCIDOS E METANÓLICOS OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA COMO ANTIOXIDANTE PARA BIODIESEL  
 Orientador: André Lazarin Gallina

**2008 - 2010** Ensino Médio (2o grau) .  
 Colégio Estadual João Zacco Paraná, EFMP, Brasil, Ano de obtenção: 2010

---

### Formação complementar

**2020 - 2021** MBA em Curso de Pós-Graduação Latu Sensu em Ensino de Biologia e Química. (Carga horária: 720h).  
 INSTITUTO FACUMINAS EAD LTDA, FACUMINAS, Montes Claros, Brasil

**2020 - 2021** MBA em Curso de Pós-Graduação Latu Sensu em Ensino de Química. (Carga horária: 580h).  
 INSTITUTO FACUMINAS EAD LTDA, FACUMINAS, Montes Claros, Brasil

**2021 - 2021** Curso de curta duração em Curso de Comunicação e Escrita Científica. (Carga horária: 5h).  
 American Chemical Society, Washington, Estados Unidos



<b>2020 - 2020</b>	Extensão universitária em O PARANÁ FALA LÍNGUAS ESTRANGEIRAS - O PARANÁ FALA INGLÊS - 3A. ETAPA. (Carga horária: 30h). Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, Brasil
<b>2020 - 2020</b>	Extensão universitária em O PARANÁ FALA LÍNGUAS ESTRANGEIRAS - O PARANÁ FALA INGLÊS - 3A. ETAPA. (Carga horária: 30h). Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO, Brasil
<b>2019 - 2019</b>	Curso de curta duração em Curso de Capacitação de aplicadores - SAEB 2019. (Carga horária: 20h). Instituto Nacional de Estudos e Pesquisas , INEP, Bissau, Guiné Bissau
<b>2016 - 2016</b>	Curso de curta duração em Visita Técnica. (Carga horária: 4h). Prati-Donaduzzi, PRATI-DONADUZZI, Toledo, Brasil

---

## Atuação profissional

### 1. Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

---

#### Vínculo institucional

<b>2018 - 2019</b>	Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Monitor do Curso de Química , Carga horária: 16, Regime: Parcial
<b>2017 - 2018</b>	Vínculo: Representação Discente (CA) , Enquadramento funcional: Presidente , Carga horária: 4, Regime: Parcial
<b>2017 - 2018</b>	Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Outras informações:  
Os biocombustíveis possuem significativa representatividade na Matriz Energética Brasileira. Neste quadro, o biodiesel vem ganhando destaque e atualmente é utilizado em mistura ao diesel mineral em uma porcentagem de 10% (BRASIL, 2018). No entanto, ao contrário dos combustíveis fósseis que são relativamente inertes, o bio-diesel apresenta em sua composição química compostos insaturados atribuindo a este biocombustível característica de degradar-se rapidamente. Seja pela ação do ar atmosférico, da radiação luminosa, temperatura, umidade, contaminantes inorgânicos ou microbianos e por consequência a oxidação do biodiesel diminui a qualidade do mesmo (BORSATO; et al, 2010). Assim para minimizar a degradação são adicionados antioxidantes, sendo que os provenientes da biomassa têm ganhando maior atenção das pesquisas científicas. Diante disso, o resíduo da indústria cervejeira possui características e potencial como antioxidante natural (FREITAS, 2006). De acordo com SANTOS e RIBEIRO (2005) a quantidade de resíduo gerado no processo de obtenção de cerveja é em torno de 14 a 20 kg a cada 100 litros de cerveja fabricada. Pelas estimativas da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil), em 2017 a média de 13,3 bilhões de litros produzidos gerando uma quantidade considerável de resíduos que se aproximada anualmente no Brasil de 5 milhões de toneladas. Material que poderia ser utilizado para minimizar os efeitos que degradam o biodiesel, atribuindo um maior valor agregado a este material.

<b>2017 - 2017</b>	Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
--------------------	--

Outras informações:  
O aumento do uso dos combustíveis fósseis decorre da grande utilização dos meios de transporte e das máquinas industriais. Para diminuir esta dependência dos combustíveis fósseis, ocorre um incentivo na pesquisa de energia renováveis e limpas. Um caminho seria a utilização do biodiesel, este possui seus benefícios, pois substitui total ou parcialmente o diesel mineral e valoriza a agricultura familiar. Porém, o biodiesel ao ser estocado possui sua desvantagem, pois tende a se oxidar facilmente, com a ação da luz, ar e a temperatura, desenvolvendo prejuízo aos consumidores, pois minimiza o seu tempo de estocagem (indução). Com isso, para diminuir a degradação do biodiesel, são adicionados antioxidantes, que aumentam a estabilidade à oxidação do biocombustível. Estes antioxidantes são encontrados sintéticos e naturais. Os antioxidantes sintéticos, oriundos do petróleo, têm a sua maior utilização, porém estudos em animais comprovam a sua atividade carcinogênica, como exemplo o TBHQ. Com isso, ocorre a busca de

antioxidantes naturais, encontrados na biomassa, pois não possui propriedades tóxicas, uma alternativa de antioxidante é o resíduo da indústria cervejeira. Dessa maneira, este projeto tem como objetivo, analisar a eficiência do resíduo da indústria cervejeira como antioxidante no biodiesel de soja..

2016 - 2016

Vínculo: Bolsista , Enquadramento funcional: Monitor de Química Analítica Quantitativa , Carga horária: 20, Regime: Parcial

## Produção

---

### Produção bibliográfica

#### Capítulos de livros publicados

1. **THEISEN, Rafael**; Tractz, Gideã Taques; Luz, Felipe Staciaki da; Gallina, André Lazarin; Rodrigues, Paulo Rogerio Pinto  
 POTENCIALIDADE DE CORANTE NATURAL EXTRAÍDO DA BRASSICA OLERACEA E DA PRUNUS SALICINA PARA USO EM CELULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE (CSSC) In: Sustentabilidade: A Superação de Desafios para a Manutenção do Sistema. 1 ed.: Atena Editora, 2020, p. 272-280.

### Patentes e registros

#### Patente

**A Confirmação do status de um pedido de patentes poderá ser solicitada à Diretoria de Patentes (DIRPA) por meio de uma Certidão de atos relativos aos processos**<sup>1</sup>. GALLINA, A. L.; OLEINIK, G.; SOARES, L. C.; BENVENU, D. M.; LIMA, F. O.; HAGEMANN, E. C. S.; **THEISEN, R.**; KARPINSKI, S.; RODRIGUES, P. R. P.

'PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL EMPREGANDO EXTRATO DE HB COM EFEITO ANTIOXIDANTE', 2021. Categoria: Produto e Processo. Instituição onde foi depositada: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Modelo de Utilidade. Número do registro: BR10202102554. Data de depósito: 12/12/2021. Depositante/Titular: André Lazarin Gallina, Giovanna Oleinik, Letierre Cabreira Soares, Dalila M. Benvegno, Fernanda Oliveira Lima, Eduarda C. S. Hagemann , Rafael Theisen, Stephanie Karpinski, Paulo Rogério Pinto Rodrigues. Depositante/Titular: Universidade Federal da Fronteira Sul, Universidade Estadual do Centro Oeste.

### Educação e Popularização de C&T

#### Participação em eventos, congressos, exposições, feiras e olimpíadas

1. **“BALLET OF IONS AND ELECTRONS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF ORGANIC MIXED CONDUCTORS”**,, 2020. (Outra)

2. **“NANOCRISTAIS E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS”**,, 2020