

## AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO E ESTUDO ELETROQUÍMICO DE CÉLULAS SOLARES PRODUZIDAS COM TiO<sub>2</sub> E CORANTE EXTRAÍDO DO *HIBISCUS*

Gideã T. Tractz, Guilherme A. R. Maia, Bianca V. Dias, Franciely Ignachewski e Paulo R. P. Rodrigues\*

Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, Campus CEDETEG, 85040-080 Guarapuava – PR, Brasil

Recebido em 05/10/2017; aceito em 19/02/2018; publicado na web em 08/03/2018

EVALUATION OF ADSORPTION AND ELECTROCHEMICAL STUDY OF SOLAR CELLS PRODUCED WITH TiO<sub>2</sub> AND DYE EXTRACTED FROM *HIBISCUS*. Dye-sensitized solar cells using natural dyes have lower cost when compared to ruthenium-based dyes. This paper aims to evaluate, electrochemically, solar cells composed of TiO<sub>2</sub> with dye extracted from the *Hibiscus* (var. *Sabdariffa*) and propose an adsorption model capable of predicting the adsorption mechanism of the dye on the semiconductor surface. The characterization techniques used were: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, UV-VIS Spectroscopy, Measurement of the Open Circuit Potential, Photochronoamperometry, and Current Density Curves vs. Potential. The infrared spectroscopy confirmed there was adsorption of dye on the TiO<sub>2</sub> surface. The adsorption isotherm with the better value of linear coefficient ( $R=0.9874$ ) was the Langmuir isotherm. The electrochemical techniques showed that the best cell prepared from a solution with a concentration of 5.27 mg L<sup>-1</sup> of the natural dye, had an  $E_{ca} = 516$  mV,  $j = 0.15$  mA cm<sup>-2</sup> and an energy efficiency ( $\eta$ ) of 0.15%.

Keywords: photovoltaic cells; natural dyes; anthocyanin.

### INTRODUÇÃO

Com o principal objetivo de reduzir custos e expandir o uso de dispositivos fotovoltaicos ao redor do mundo, o desenvolvimento de células solares sensibilizadas por corante (CSSC) vem crescendo muito nas últimas décadas. Grätzel *et al.*,<sup>1</sup> em 1991, desenvolveram um dispositivo fotovoltaico baseado na junção de eletrodos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub>, com fotossensibilizante eficiente em injeção de elétrons, que alcançou um aproveitamento energético de 7,9% sendo que valores de até 13% podem ser encontrados quando se utiliza corantes baseados em porfirina de Zn(II) e eletrólitos líquidos contendo Co(II)/Co(III).<sup>1,2</sup>

O princípio de funcionamento destes dispositivos, demonstrado na Figura 1 é baseado na capacidade que o corante possui em ejetar elétrons para a banda de condução do semiconductor. Quando a luz solar incide o dispositivo ( $h\nu$ ), elétrons do corante passam para um nível maior de energia (LUMO) e conseqüentemente para a banda de condução do semiconductor. Esses elétrons percorrem um circuito externo até encontrarem o contra eletrodo (FTO||Pt). O eletrólito (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) por sua vez é responsável por realizar a intermediação das cargas e proporcionar um fluxo contínuo de corrente.<sup>3</sup>

O anodo do dispositivo é formado por um material semiconductor nanocristalino, depositado em um substrato condutor e impregnado por um fotossensibilizante. O contra eletrodo, geralmente formado por platina é o responsável por receber os elétrons, fechando o circuito. E por sua vez, o eletrólito, realiza a intermediação de cargas, ou seja, sofre redução, para regenerar o corante e se oxida posteriormente, recebendo os elétrons oriundos da platina. Estas reações, com seus respectivos tempos de vida são apresentados na Tabela 1.<sup>3,4</sup>

Os corantes mais utilizados são os complexos metálicos baseados em rutênio, contendo grupos coordenantes, capazes de se adsorverem na superfície do semiconductor. Estes apresentam uma boa absorção no espectro solar, chegando a absorver na região do infravermelho. Apresentam complexas rotas sintéticas e foram devidamente desenvolvidos para aplicação nestes sistemas, o que encarece o custo do mesmo, chegando a valores próximos a US\$ 3,000.00<sup>4-6</sup> por grama do

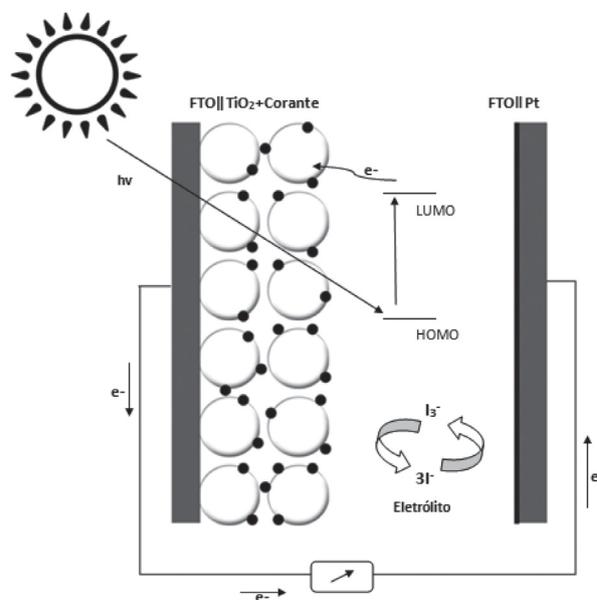


Figura 1. Esquema de funcionamento da CSSC, formada por TiO<sub>2</sub> + corante, com eletrólito contendo par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, sendo (•) a representação da molécula do corante, (O) moléculas de TiO<sub>2</sub> e (e<sup>-</sup>) elétrons que percorrem o sistema

Tabela 1. Principais reações interfaciais em CSSC, com seus respectivos tempos de vida, para a célula solar de TiO<sub>2</sub>, impregnado com corante Di-tetrabutylamônio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4' dicarboxilato) rutênio (II), conhecido comercialmente como N719, com eletrólito contendo par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>5</sup>

Reação	Tempo de vida (s)
Anodo	
1) $S + h\nu = S^*$ (Absorção de luz)	$10^{-13}$
2) $S^* + e^- (\text{ELT}) = S + \text{ELT}^+$ (oxidação do eletrólito)	$10^{-6}$
Cátodo	
3) $e^-   _{\text{Pt}} + \text{ELT}^+ = \text{ELT}$ (regeneração do eletrólito)	$10^{-5}$

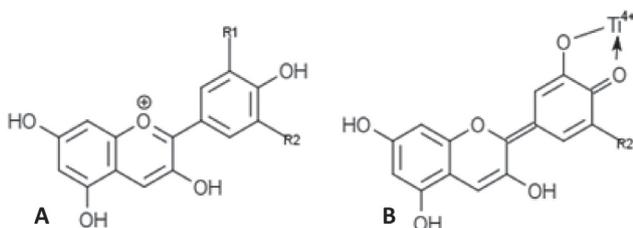
S = fotossensibilizante; ELT = eletrólito.

\*e-mail: prprodriues@gmail.com

corante e o custo inviabiliza o uso dos dispositivos em larga escala, sendo assim, o desenvolvimento e estudos de novos corantes usados para a geração de energia são de extrema importância.<sup>4</sup>

Como alternativa aos corantes sintéticos, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo CSSC com corantes de baixo custo obtidos por meio de produtos naturais, que apesar de apresentarem baixo aproveitamento energético, possuem baixo custo, o que viabiliza seu uso.<sup>7-10</sup>

As antocianinas são uma classe de metabólitos de flores e frutas, que proporcionam uma coloração bastante característica em produtos naturais como a uva, berinjela, ameixa e hibisco. São hidrossolúveis e facilmente extraídos em solução etanoica acidificada, sendo sua estrutura molecular demonstrada na Figura 2A. As antocianinas, dentre elas as antocianidinas apresentam diferentes grupos cromóforos na estrutura, como as carbonilas e as hidroxilas que são os responsáveis por absorver energia e coordenarem na superfície do semicondutor, sendo o seu mecanismo geral de quelatação na superfície do TiO<sub>2</sub> (Figura 2B).<sup>7,9</sup>



**Figura 2.** (A) Estrutura química geral das antocianidinas presente no *Hibiscus* e (B) Esquema de quelatação das antocianidinas na superfície de partículas de TiO<sub>2</sub>

Grupos coordenantes como COOH, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H são mais eficientes quanto comparados aos grupos carbonilas e hidroxilas (Figura 2), garantindo uma célula solar eficiente, no entanto, estes grupos dificilmente são encontrados em produtos naturais.<sup>5</sup>

O *Hibiscus* é uma flor que apresenta uma coloração bastante característica devido à alta quantidade de ácidos orgânicos, flavonoides e antocianinas presentes em sua composição.<sup>11,12</sup> Suas folhas são desidratadas, empacotadas e vendidas por todo mundo, principalmente na região da Europa, mas também bastante difundida no Brasil.<sup>12</sup> Devido à alta disponibilidade, apresenta um baixo custo, cerca de US\$ 1.83 a cada 50 g do material.<sup>13</sup> É utilizado como corante para tingimento de diversos materiais, e pode ser usado na fabricação de dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, com uma redução de custo de aproximadamente 95%.<sup>6,7,10,12,14</sup>

Em 2014, Yusoff *et al.*,<sup>10</sup> utilizaram pigmentos extraídos de plantas tropicais (sob solução etanoica 70% v/v), sendo elas: *Melastoma Malabathricum*, *Codiaeum variegatum* e *Hibiscus Rosa-Sinensis* para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos, obtendo eficiências de 1,16%, 1,08% e 0,16% respectivamente.<sup>10</sup> Em 2015 Godibo *et al.*,<sup>11</sup> comprovaram que soluções etanoicas acidificadas geram espécies ativas mais eficientes, influenciando nas propriedades fotoeletroquímicas de dispositivos solares que usam estes na composição, porém, estudos de adsorção em CSSC que utilizam corante natural ainda são escassos.<sup>11</sup>

Verificar a eficiência energética e o método de adsorção dos corantes naturais é de suma importância, para avançar nos estudos desta área. Assim o trabalho tem como objetivo avaliar eletroquimicamente a célula produzida e propor um modelo de adsorção que explique o comportamento físico-químico do corante extraído do *Hibiscus* (var. *Sabdariffa*) sob solução etanoica acidificada, em partículas de TiO<sub>2</sub>.

## PARTE EXPERIMENTAL

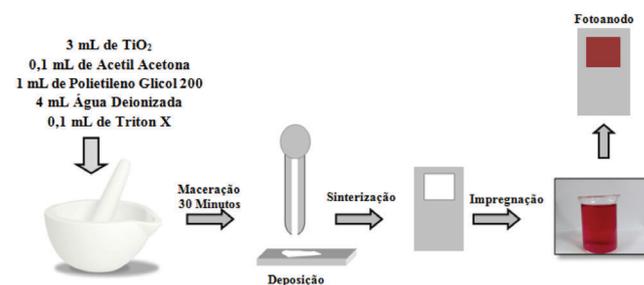
### Montagem da célula

#### Contra Eletrodo

Foi utilizada platina eletrodepositada sob óxido de estanho dopado com flúor (FTO~ 7Ω sq<sup>-1</sup>), via voltametria cíclica, com uma célula composta de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, FTO, o eletrodo de referência, prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra eletrodo uma placa de platina. A solução eletrolítica foi preparada com K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 1 × 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Foram realizados 4 ciclos com velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup> entre E±0,5 V (vs Ag/AgCl).<sup>14</sup>

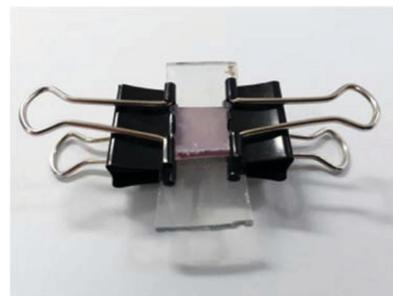
#### Fotoanodo

A massa do *Hibiscus* foi medida de forma analítica, antes e após a extração do corante, sendo a diferença destas, a massa do corante extraída para a solução, produzindo um corante de coloração vermelha intensa. A preparação do fotoanodo, demonstrado na Figura 3, foi realizada utilizando pasta de TiO<sub>2</sub> anátase <25 nm (ALDRICH), produzida através da metodologia descrita por Paurussulo,<sup>15</sup> depositada via *Doctor Blading*, em substrato condutor FTO, sinterizada a 450 °C por 30 minutos e depois imerso por 24h em 25 mL de uma solução etanoica 70% (ANIDROL) com 3% de ácido cítrico (NEON) e 1,26, 1,89, 3,76, 4,27 ou 5,27 mg L<sup>-1</sup> de *Hibiscus*, sendo essa última concentração verificada em ensaios preliminares como a máxima quantidade de extração de espécies ativas da solução utilizada.<sup>15-18</sup>



**Figura 3.** Esquema de preparo do fotoanodo

A célula foi montada em formato sanduíche (Figura 4), com área ativa de 0,2 cm<sup>2</sup> e eletrólito contendo par redox 3I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, consistindo de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de terc butil piridina, 0,6 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de tetrabutilamônio, 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodeto de lítio e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de iodo ressublimado, solubilizado em metoxipropionitrila. Sendo assim o diagrama proposto para a célula, de forma esquemática, segundo a IUPAC é FTO/TiO<sub>2</sub>, corante/ 3I<sup>-</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>/Pt/FTO.<sup>15</sup>



**Figura 4.** Esquema de montagem em formato sanduíche da CSSC

### Avaliação da adsorção do corante

Para verificar a presença do corante no filme de TiO<sub>2</sub>, foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional na região do

infravermelho com transformada de Fourier (IV- TF), com pastilha de KBr 10% em um espectrofotômetro infravermelho de feixe duplo por transformada de Fourier, marca Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series FTIR, faixa espectral de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Os modelos de adsorção são ferramentas úteis para o estudo de mecanismos de coordenação de moléculas em determinadas superfícies, fornecendo uma visão mais detalhada do equilíbrio requerido para que a interface  $\text{TiO}_2/\text{Corante}$  se complete, levando consequentemente a uma melhor caracterização dos sistemas estudados.<sup>19</sup> Isotermas, como de Langmuir, Freundlich, Temkin e Elovich são modelos que se aplicáveis, cada qual com suas determinadas características, fornecem constantes e a capacidade máxima de adsorção fazendo com que seja possível um estudo mais detalhado do caso.<sup>20</sup> Na Tabela 2 são apresentados os modelos de isotermas de adsorção aplicados, com suas respectivas equações.<sup>19,20</sup>

As medidas de absorção/adsorção foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis- 320G, Gehaka, em 540 nm, a 25 °C, com fins de se determinar a capacidade máxima de adsorção do corante na superfície do semicondutor e a região de absorção do corante no espectro eletromagnético. Os valores encontrados, foram utilizados para os cálculos das concentrações finais das soluções e da quantidade do fotossensibilizante adsorvida no  $\text{TiO}_2$ . Para garantir uma perfeita adsorção, o tempo de equilíbrio utilizado foi de 24 horas.<sup>21-23</sup>

**Tabela 2.** Equações dos modelos de isotermas aplicados<sup>21-23</sup>

Modelo de Isoterma	Equação	Equação Linear
Langmuir (1906)	$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_1} + \frac{C_e}{q_m}$ (1)
Freundlich (1918)	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ (2)
Temkin (1941)	$q_e = \frac{RT}{b} K_t C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e$ (3)
Elovich (1962)	$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$ (4)

$K_1$  = constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_f$  = constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ );  $K_t$  = constante de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $K_e$  = constante de Elovich ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $q_m$  = quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  = constante indicativa da intensidade de adsorção;  $R = 8,314 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $T$  = temperatura (K);  $b$  = constante em relação ao calor de sorção ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Sendo que a capacidade de adsorção no equilíbrio, da célula de  $\text{TiO}_2$  com corante natural, foi calculada utilizando a Equação 5.<sup>19,20</sup>

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (5)$$

onde:  $C_o$  = concentração inicial em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração medida após o tempo de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $m$  = massa de  $\text{TiO}_2$  (g);  $V$  = volume da solução (L).

### Caracterização das células solares

As medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato Zahner modelo Zennium Electrochemical Workstation, acoplado ao Xpot e LOT Oriel- Quantum Design GmbH- simulador solar, com lâmpada de Xenônio e diâmetro do feixe de 25 nm. A potência solar utilizada foi de 100  $\text{mW cm}^{-2}$ , a 25 °C em uma área da célula de 0,2  $\text{cm}^2$ , com um espectro solar padrão a AM1.5G.

O potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) pode ser calculado através da

Equação 6. É um parâmetro extremamente utilizado para caracterização de CSSC e é independente da área da célula e constante sobre temperatura e iluminação.<sup>4,7,9</sup>

$$E_{ca} = E_t \ln \left( 1 + \frac{J_{sc}}{I_o} \right) \quad (6)$$

Em que,  $E_t$  é a voltagem térmica,  $I_o$  é o fluxo de elétrons irradiados e  $J_{sc}$  a corrente de curto circuito. O potencial de circuito aberto foi alcançado quando o  $E_{ca}$  se manteve constante em uma variação de  $\pm 0,10 \text{ mV}$  por 30 segundos.

A fotocorrente foi realizada durante 660 segundos, sendo a fonte de iluminação interrompida e restabelecida a cada 60 segundos, com o objetivo de verificar a capacidade de injeção de cargas e a forma de carregamento e descarregamento da célula solar.<sup>20</sup>

As curvas de densidade de corrente em função do potencial ( $j \times E$ ) foram utilizadas, com o propósito de se obter os parâmetros fotovoltaicos necessários para cálculo da eficiência energética do sistema produzido, através da Equação 7.<sup>4</sup>

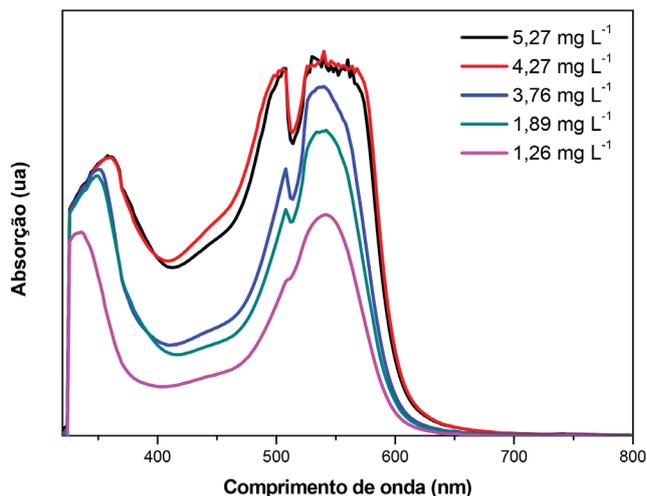
$$\eta = \frac{J_{sc} E_{ca} FF 100\%}{P_{in}} \quad (7)$$

Em que  $\eta$  representa a eficiência energética,  $J_{sc}$  a corrente de curto circuito,  $E_{ca}$  o potencial de circuito aberto, FF o fator de preenchimento e  $P_{in}$  a potência incidente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudo da adsorção

Na Figura 5, são apresentados os espectros UV-VIS para todas as concentrações do corante analisadas.



**Figura 5.** Espectros UV VIS para as diferentes soluções do corante preparadas

Observa-se na Figura 5 que o corante extraído do *Hibiscus* foi capaz de absorver na faixa entre 340 nm e 540 nm e que o corante não apresentou capacidade absorptiva na região do infravermelho ( $>650 \text{ nm}$ ), limitando parcialmente o dispositivo em converter energia solar em energia elétrica.<sup>5</sup> Nota-se que os picos de absorção aumentaram com o aumento da concentração do corante, o que já era esperado, visto que a absorção aumenta com o aumento das espécies ativas presentes no sistema.<sup>5,7</sup> Observa-se também um pico intenso na região de 540 nm, comprovando a presença de antocianidinas na faixa de 520 nm a 560 nm, característico da presença do grupo pirano na estrutura do corante.<sup>24</sup>

Na Figura 6 é apresentado o espectro de infravermelho para o filme de TiO<sub>2</sub> sensibilizado com o corante.

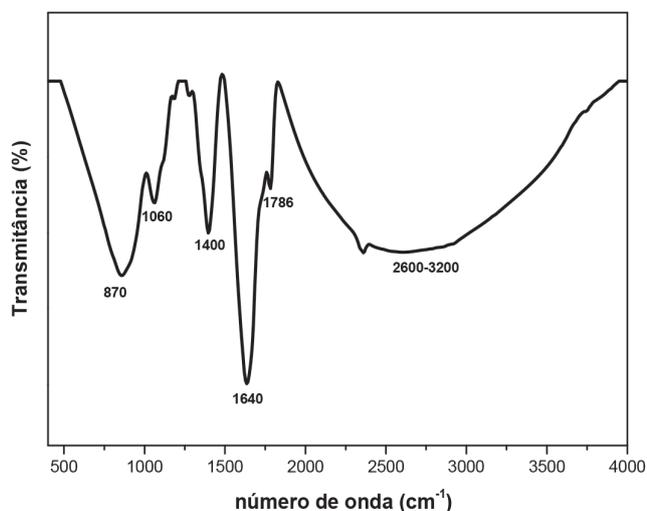


Figura 6. Espectro no Infravermelho para o filme de TiO<sub>2</sub> + corante

De acordo com o espectro IV-TF (Figura 6) é possível observar bandas intensas na região de 870 cm<sup>-1</sup>, 1060 cm<sup>-1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup>, 1640 cm<sup>-1</sup>, 1786 cm<sup>-1</sup> e uma banda larga na região de 2600 cm<sup>-1</sup> a 3400 cm<sup>-1</sup> que comprovam a presença do corante no filme de TiO<sub>2</sub> analisado.<sup>25-28</sup> A banda na região de 870 cm<sup>-1</sup> refere-se à presença de ligações CH=CH<sub>2</sub><sup>29</sup> e banda na região de 1060 cm<sup>-1</sup> está relacionada com a presença de grupos coordenantes OH na estrutura do corante.<sup>29</sup> Já na região de 1400 cm<sup>-1</sup> tem-se presença de grupos CH<sub>2</sub> e de CN.<sup>29</sup> Em 1640 cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença de alcenos conjugados e do

estiramento C=C de aromáticos.<sup>29</sup> A banda na região de 1786 cm<sup>-1</sup> comprova a presença de carbonilas (C=O) na estrutura do corante.<sup>29</sup> A banda encoberta na região de 2600 cm<sup>-1</sup> se refere ao grupo -CHO presente na estrutura das antocianidinas e na região próxima a 3200 cm<sup>-1</sup> é característica da presença do OH livre.<sup>20,29-31</sup> Estiramentos característicos de óxidos surgem nas regiões baixas do espectro de infravermelho e foram encobertas pela presença do corante.<sup>25-27</sup>

Na Figura 7A-D se encontram as curvas obtidas para os modelos de isotermas empregados, sendo o melhor ajuste no equilíbrio determinado pelo coeficiente de correlação linear (R<sup>2</sup>) e na Tabela 3, são apresentados os valores dos coeficientes de correlação para os sistemas com o TiO<sub>2</sub> com corante extraído do *Hibiscus*.

Tabela 3. Valores de coeficientes de correlação para o sistema TiO<sub>2</sub> + corante

Isoterma	Freundlich	Langmuir	Temkin	Elovich
R <sup>2</sup>	0,9243	0,9874	0,7934	0,7203

Na Tabela 3, nota-se que para o sistema estudado, o maior valor de R<sup>2</sup> encontrado foi para o modelo de isoterma de Langmuir (Equação 1) com um valor de 0,9874. O modelo proposto por Langmuir é uma das equações mais utilizadas para estudo da adsorção e de acordo com o modelo, a adsorção do corante na superfície do TiO<sub>2</sub> ocorre apenas em monocamada, sendo que cada sítio de adsorção, contém apenas uma molécula adsorvida. A energia dos sítios de adsorção do TiO<sub>2</sub> equivalem a energia das moléculas do corante adsorvidas, sendo que estas, não sofrem interações umas com as outras.<sup>19</sup>

De acordo com a Equação 1, foi possível calcular os valores da K<sub>1</sub> e da q<sub>m</sub> que estão relacionados com a quantidade máxima de adsorção do corante na superfície do TiO<sub>2</sub>, em valores de respectivamente 3,060 L mg<sup>-1</sup> e 0,2194 mg g<sup>-1</sup>, sendo que quanto maior o valor de K<sub>1</sub>, maior será a capacidade de adsorção.<sup>19,20,32</sup> O valor de K<sub>1</sub> e q<sub>m</sub>

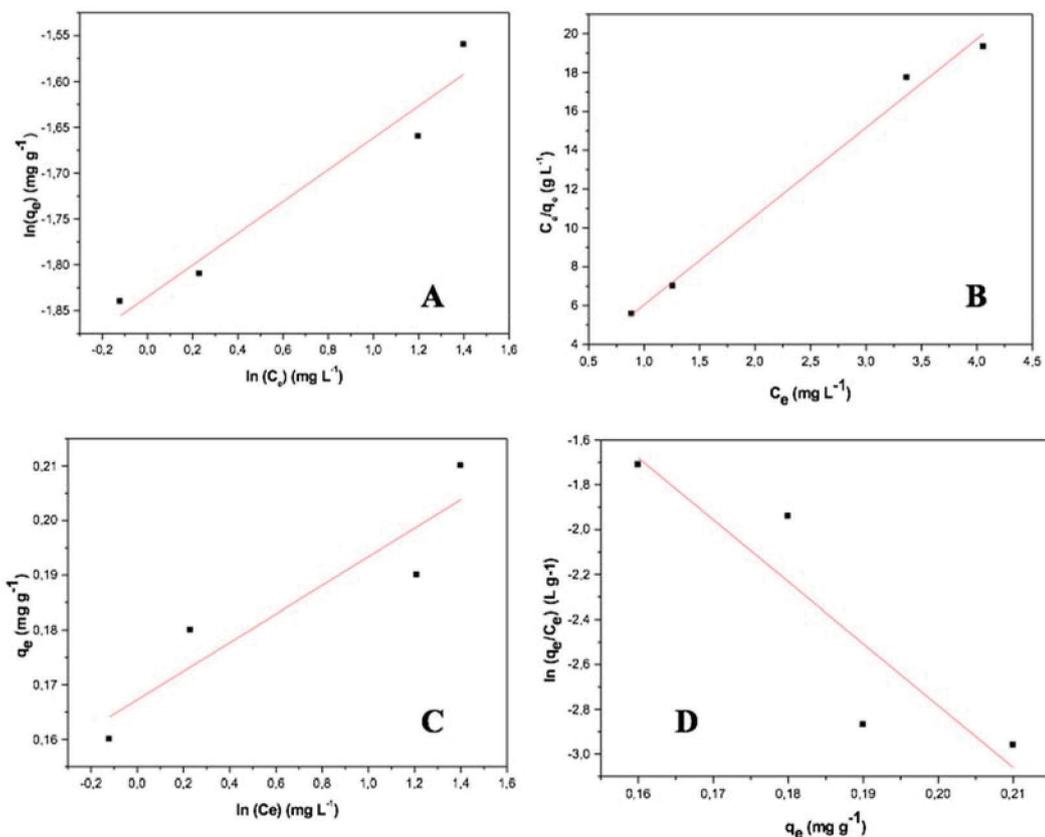


Figura 7. Ajustes dos modelos lineares de isoterma para (A) Freundlich, (B) Langmuir, (C) Temkin e (D) Elovich

obtidos foram baixos, quando comparados aos fotossensibilizantes mais estudados, comprovando novamente que há ausência de grupos coordenantes eficientes na composição do corante. Porém, estes dados obtidos, estão próximo aos valores encontrados quando se utiliza polímeros como material fotossensibilizante.<sup>20</sup> Todos os outros modelos aplicados apresentaram um menor valor de coeficiente linear baixo, mostrando que para este sistema, nas condições estudadas, esses modelos não devem ser aplicados.

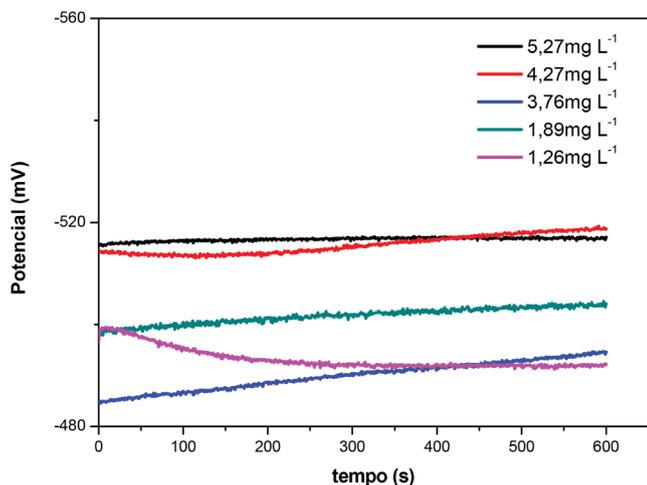
Lee et al.,<sup>33</sup> estudaram a cinética de adsorção para o corante N719 na superfície do TiO<sub>2</sub> e verificaram que com o aumento da concentração do corante há uma maior adsorção do mesmo na superfície do óxido, quando o tempo de impregnação se mantém constante.<sup>29</sup> Verificaram também, que nos primeiros 5 minutos o mecanismo de adsorção ocorre em monocamada, porém após esse tempo, até que o equilíbrio na interface TiO<sub>2</sub>/corante seja atingido, a adsorção se processa em multicamadas, o que leva a melhores parâmetros fotovoltaicos, visto que o modo de adsorção e os grupos cromóforos presentes na molécula do corante podem influenciar nas perdas por recombinação de cargas no interior do dispositivo.<sup>33,34</sup>

O corante N719 apresenta na sua composição 4 grupos coordenantes, entre eles, COOH e COOTBA (ligante tetrabutilamônio-TBA), que são dificilmente encontrados em corantes naturais, que garantem uma excelente adsorção física/química, potencializando o aproveitamento energético do sistema.<sup>5,7</sup>

Estudos adsorptivos embasados em dispositivos fotovoltaicos de terceira geração, que utilizam TiO<sub>2</sub> e corantes naturais não foram encontrados.

### Caracterização eletroquímica

Na Figura 8 são apresentadas as curvas representativas do potencial de circuito aberto do sistema em função do tempo, obtidas a temperatura e iluminação constante.



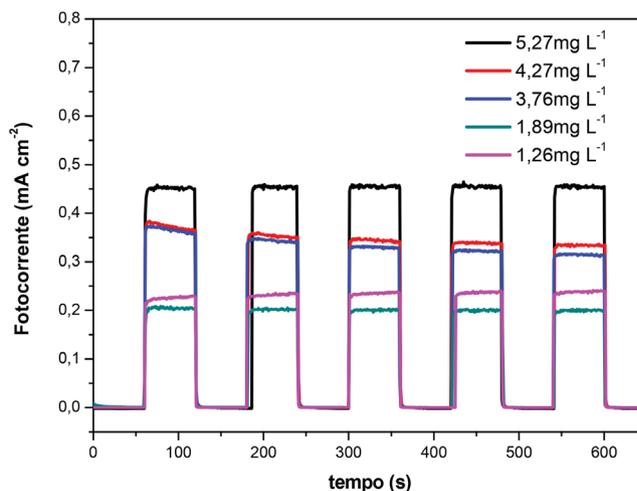
**Figura 8.** Curvas do  $E_{ca}$  em função do tempo obtidas para as CSSC contendo filmes de TiO<sub>2</sub>/corante preparados a partir de soluções de corante com diferentes concentrações, sob iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup>

Na Figura 8, percebe-se que os sistemas de maiores concentrações apresentaram um valor de potencial próximo a -520 mV, com pequena variação durante o tempo analisado.

Valores mais baixos de concentração levam a valores menores de  $E_{ca}$ , visto que a quantidade de substâncias ativas capazes de se adsorverem na superfície do TiO<sub>2</sub> é mais baixa acarretando em um fluxo de injeção de elétrons mais deficiente quando comparado aos demais. Uma diferença de potencial de cerca de 40 mV foi obtida

com a variação da concentração das soluções, mostrando que essa variação é de suma importância para se obter células com bons parâmetros fotovoltaicos. Todos os sistemas se mostraram com pequenas variações de potencial em um tempo próximo a 300 segundos, o que era esperado, visto que com aumento da temperatura, ocasionado pela potência do simulador solar, há a variação do  $E_{ca}$ .<sup>5,7</sup>

A Figura 9 mostra as curvas de fotocronoamperometria para todas as células estudadas.



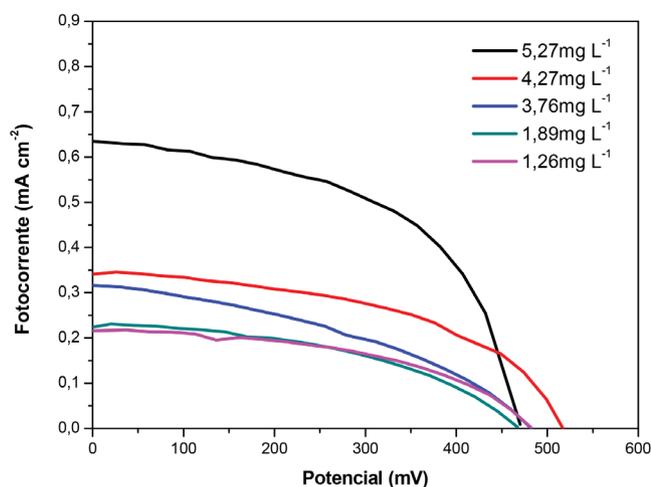
**Figura 9.** Medidas de fotocronoamperometria obtidas para as CSSC contendo filmes de TiO<sub>2</sub>/corante preparados a partir de soluções de corante com diferentes concentrações, sob iluminação de 100 mW cm<sup>-2</sup>

A medida de fotocronoamperometria mostrou que todas as células produzidas são fotossensíveis, pois sob iluminação houve um aumento da corrente e ao se interromper a fonte de luz, a corrente foi reduzida drasticamente. Percebe-se também uma excelente carga e descarga do dispositivo, pois seu carregamento/descarregamento foi instantâneo (aumento de corrente/diminuição da corrente). Verifica-se através da fotocronoamperometria, que não houve uma degradação acelerada do corante com a incidência da luz, visto que a corrente se mantém em patamares próximos durante o tempo analisado de 600 segundos. É esperado que células solares sensibilizadas por corante natural sofram degradação mais rápida quando comparado ao uso de corantes comerciais, porém Patrocínio e Ilha<sup>3</sup> demonstraram que corantes naturais extraídos da amora são capazes de manterem os parâmetros fotovoltaicos estáveis por até 20 semanas, sem sofrerem qualquer tipo de deterioração.<sup>3</sup>

O melhor valor de fotocorrente obtido foi para a célula com maior quantidade de corante, num valor próximo de  $j=0,45$  mA cm<sup>-2</sup>. O menor valor de fotocorrente obtido foi para a célula produzida com corante a uma concentração de 1,89 mg L<sup>-1</sup>, com  $j=0,20$  mA cm<sup>-2</sup>, comprovando que quanto mais baixa a concentração do corante, menor o fluxo de elétrons que percorre o sistema, devido à menor quantidade de moléculas de corante adsorvidas no filme de TiO<sub>2</sub>. Estes valores mais baixos de corrente, quando comparado a outras literaturas, podem ser devido ao uso do eletrólito líquido utilizado, visto que não foram utilizados materiais que garantiram um selamento eficiente do dispositivo.<sup>2,3</sup>

Na Figura 10 são apresentadas as curvas  $j \times E$  para as células estudadas e na Tabela 4 os parâmetros fotovoltaicos.

De acordo com a Figura 10 e Tabela 4, foi possível observar que a célula com maior eficiência energética ( $\eta = 0,15\%$ ), foi a de concentração 5,27 mg L<sup>-1</sup>, muito próxima ao encontrado na literatura para o *Hibiscus* ( $\eta = 0,16\%$ ).<sup>7,10</sup> Este valor mais baixo, quando comparado aos corantes com base em rutênio, é proveniente, dentre



**Figura 10.** Curvas de densidade de fotocorrente vs potencial para as CSSC contendo filmes de TiO<sub>2</sub>/corante preparados a partir de soluções de corante com diferentes concentrações, sob iluminação de 100 mWcm<sup>-2</sup>

**Tabela 4.** Parâmetros fotovoltaicos obtidos para os sistemas estudados sob iluminação de 100 mWcm<sup>-2</sup>

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	E <sub>ca</sub> (mV)	FF	η (%)
5,27	0,56±0,1	492±21	0,55±0,02	0,15±0,01
4,27	0,31±0,05	516±0,7	0,51±0,02	0,08±0,01
3,76	0,36±0,06	490±9	0,39±0,00	0,07±0,01
1,89	0,22±0,01	480±17	0,45±0,00	0,05±0,01
1,26	0,25±0,05	487±7	0,46±0,01	0,06±0,01

outras coisas, de que este corante estudado não possui a capacidade de absorver na região do infravermelho, como comprovado nos espectros da Figura 5, diferente dos corantes sintéticos a base de rutênio, que são os fotossensibilizantes mais aplicados, quando se deseja obter uma célula com maior eficiência em aproveitamento de energia. Corantes comerciais, como já relatados aqui, por absorverem na região do IV, apresentam um grande capacidade de injeção de cargas, potencializando a corrente e consequentemente o aproveitamento energético.<sup>1,5</sup>

O método de extração e a falta de grupos cromóforos mais eficientes na molécula, como COOH, H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H, entre outros, como comprovado por espectroscopia na região do infravermelho, ligados na molécula, quando comparado aos fotossensibilizantes comerciais, também podem ser os responsáveis por esse valor mais baixo, visto que não foram utilizadas outras metodologias de extração que pudessem ocasionar em espécies ativas mais eficientes, capazes de se adsorverem na superfície do TiO<sub>2</sub> com maior facilidade e absorverem luz num espectro mais amplo.<sup>4,20,35-37</sup>

O melhor valor de fator de preenchimento encontrado para estas células foi de FF = 0,55. Kumara *et al.*<sup>7</sup> encontraram um valor equivalente de fator de preenchimento, quando se utiliza o *Hibiscus* extraído em etanol, mostrando que a idealidade da célula produzida é a mesma do que se encontra na literatura e equivalente ao uso de células produzidas com corantes comerciais, como o N719 (FF = 0,52).<sup>7,14</sup>

Ênfase deve ser dada ao E<sub>ca</sub> obtido para todas os sistemas, pois a literatura (Yussof *et al.*<sup>10</sup>; Kumara *et al.*<sup>7</sup>) aponta células com um potencial mais baixo quando se utiliza corante natural, dentre eles o extraído do *Hibiscus* (E<sub>ca</sub> = 145 mV) e como este parâmetro está relacionado com os efeitos de recombinação de elétrons que limitam o funcionamento destes dispositivos, denota-se que esta metodologia de extração do produto natural, aqui estudada, geram dispositivos

com menor perda de energia, o que aumenta o E<sub>ca</sub> dos sistemas fotovoltaicos.<sup>4,10,14,32,38</sup>

O desempenho fotoeletroquímico da célula solar estudada neste presente trabalho foi inferior ao uso de dispositivos que possuem na composição corantes de alto custo, sendo grande parte, devido que estes, como exemplo o N719 apresentam uma boa corrente (J<sub>sc</sub> = 5,03 mA cm<sup>-2</sup>), o que potencializa a eficiência em aproveitamento de energia (η = 1,93 %).<sup>14</sup>

## CONCLUSÕES

A adsorção de corante extraído do *Hibiscus* sob solução etanólica acidificada, em partículas de TiO<sub>2</sub>, pode ser demonstrada usando o modelo da Isoterma de Langmuir, que considera que esta adsorção ocorreu em monocamadas, sendo que não houve interações das moléculas de corante adsorvidas. Através do modelo, foi possível encontrar os valores de K<sub>1</sub> e q<sub>m</sub> que foram respectivamente 3,060 L mg<sup>-1</sup> e 0,2194 mg g<sup>-1</sup>.

O sistema produzido com corante extraído *Hibiscus* em maior concentração (5,27 mg L<sup>-1</sup>), foi o que apresentou os melhores resultados fotoeletroquímicos. O melhor aproveitamento energético encontrado, equivalente a 0,15% mostra que nessas condições, houve uma maior adsorção do corante na superfície do TiO<sub>2</sub>.

Todos os sistemas produzidos e estudados foram fotossensíveis apresentando uma densidade de corrente média de 0,35 mA cm<sup>-2</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES, SETI/UGF e à Finep.

## REFERÊNCIAS

- O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
- Sonai, G. G.; Melo Jr., M. A.; Nunes, J. H. B.; Megiatto Jr., J. D. M.; Nogueira, A. F.; *Quim. Nova* **2015**, *38*, 1357.
- Patrocínio, A. O.; Ilha, N. Y. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 574.
- Agnaldo, J. S.; Bastos, J. B. V.; Cressoni, J. C.; Viswanathan, G. M.; *Rev. Bras. Ensino Fis.* **2006**, *28*, 77.
- Hangfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=black+dye&interfac e=All&N=0&mode=match partialmax&lang=pt&region=BR&focus=p roduct](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=black+dye&interfac e=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt&region=BR&focus=p roduct), acessada em Fevereiro 2018.
- Kumara, N. T. R. N.; Lim, A.; Lim, C. M.; Petra, M. I.; Ekanayake, P.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *78*, 301.
- Alwani, M. A. M.; Mohamad, A. B.; Ludin, N. A.; Kadum, A. A. H.; Sopian, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *65*, 183.
- Gong, J.; Liang, J.; Sumanthy, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 5848.
- Yussof, A.; Kumara, N. T. R. N.; Lim, A.; Ekanayake, P.; Teenakoon, K. U.; *Journal of Biophysics* **2014**, ID 739514
- Godibo, D. J.; Anshebo, S. T.; Anshebo, T. Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 92.
- <http://florien.com.br/wp-content/uploads/2016/06/HIBISCUS.pdf>, acessada em Fevereiro 2018.
- [https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-931530249-florien-hibiscus-sabdariffa-100g-brinde-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-931530249-florien-hibiscus-sabdariffa-100g-brinde-_JM), acessada em Fevereiro 2018.
- Viomar, A.; Maia, G. A. R.; Scremin, F. R.; Khalil, N. M.; Cunha, M. T.; Antunes, A. C.; Rodrigues, P. R. P.; *Rev. Virtual Quim.* **2016**, *8*, 889.
- Parussulo, A. L. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.
- Hamadaian, M.; Ghomi, J. S.; Hosseinpour, M.; Masoomi, R.; Jabbaru, V.; *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *27*, 733.

17. Lopes, T. J.; Xavier, M. F.; Quadri, M. G. N.; Quadri, M. B.; *Revista Brasileira de Agrociência* **2007**, *13*, 291.
18. Brilhante, S. E. T.; Neto, O.; Alcantara, L. A.; Bertini, L. M.; *IX congresso de iniciação científica do IFRN. Tecnologia e inovação para o semi árido*, Rio Grande do Norte, Brasil, 2013.
19. Fil, B. A.; Yilmaz, M. T.; Bayar, S.; Elkoca, M. T.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2014**, *31*, 171.
20. Maia, G. A. R.; *Tese de doutorado*, Universidade Estadual do Centro Oeste, Brasil, 2017.
21. Calogero, G.; Marco, G.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2008**, *92*, 1341.
22. Chang, H.; Wu, H. M.; Chen, T. L.; Huang, K. D.; Jwo, C. S.; Lo, Y. J.; *J. Alloys Compd.* **2010**, *495*, 606.
23. Wongcharee, K.; Meeyoo, V.; Chavadej, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2007**, *91*, 556.
24. Lopes, T. J.; Xavier, M. F.; Quadri, M. G. N.; Quadri, M. B.; *Revista Brasileira de Agrociência* **2007**, *13*, 91.
25. Ismail, A. A.; *Appl. Catal., B* **2005**, *58*, 115.
26. Navio, J. A.; Colon, G.; Macias, M.; Real, C.; Litter, M. I.; *Appl. Catal., A* **1999**, *177*, 111.
27. Sharma, Y. K.; Kharkwal, M.; Uma, S.; Nagarajan, R. S.; *Polyhedron* **2009**, *28*, 579.
28. Ghann, W.; Hyeong, K.; Sheikh, T.; Yadav, S.; Gil, T. C.; Nesbitt, F.; Uddin, J.; *Scientific Reports* (2017), doi:10.1038/srep41470.
29. Pavia, D. L.; *Introdução a Espectroscopia*, 4ª ed., Cengage: São Paulo, 2010.
30. Alias, N. N.; Yaacob, K. A.; *J. Mater. Chem. A* **2016**, *45*, 1227.
31. Martínez, A. R. H.; Estevez, M.; Vargas, S. Quintanilla, F.; Rodríguez, R.; *1ª international congress on instrumentation and applied science*, Juriquilla, México, 2012.
32. Nascimento, R.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S.; *Adsorção- Aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Edição UFS, 2014.
33. Lee, C. R.; Kim, H. S.; Jang, I. H.; Im, J. H.; Park, N. G.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1953.
34. Chiara, A.; Mosconi, E.; Pastore, M.; Ronca, E.; Angelis, F.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *14*, 15963.
35. Pablo, C. V.; Enrique, R. R.; José, R. G.; Enrique, M. P.; Juan, L. H.; Eddie, A. M.; *Materials Today: Proceedings* **2016**, *3*, 1994.
36. Sharma, S.; Siwach, B.; Ghoshal, S. K.; Mohan, D.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *70*, 529.
37. Park, K.; Kim, T. Y.; Park, J. Y.; Jin, E. M.; Yim, S. H.; Choi, D. Y.; Lee, J. W.; *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 595.
38. Filipic, M.; Berginc, M.; Smole, F.; Topic, M.; *Curr. Appl. Phys.* **2012**, *12*, 238.