

CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTES NATURAIS: UM EXPERIMENTO INTRODUTÓRIO SOBRE ENERGIA RENOVÁVEL PARA ALUNOS DE GRADUAÇÃO

Gabriela G. Sonai, Maurício A. Melo Jr., Julia H. B. Nunes, Jackson D. Megiatto Jr. e Ana F. Nogueira*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6158, 13084-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 23/04/2015; aceito em 03/08/2015; publicado na web em 15/09/2015

SOLAR CELLS SENSITIZED WITH NATURAL DYES: AN INTRODUCTORY EXPERIMENT ABOUT SOLAR ENERGY FOR UNDERGRADUATE STUDENTS. An interesting practical experiment about the preparation of dye-sensitized solar cells (DSSC) using natural dyes were carried out by the undergraduate students in the chemistry course at UNICAMP. Natural dyes were extracted from blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.), jaboticabas (*Myrciaria cauliflora*), raw and cooked beets (*Beta vulgaris* L.), and annatto (*Bixa orellana* L.), which were used to sensitize TiO₂ films that composed the photoanode in the DSSC. A polymer electrolyte containing an iodide/triiodide redox couple was used in lieu of the use of liquid solutions to prevent any leakage in the devices. A maximum solar-to-electric energy conversion of 0.26 ± 0.02% was obtained for the solar cell prepared with annatto extracts. This experiment was an effective way to illustrate to the undergraduate students how to apply some of the chemical concepts that they learned during their chemistry course to produce electric energy from a clean and renewable energy source. Teachers could also exploit the basics of the electronic transitions in inorganic and organic compounds (e.g., metal-to-ligand charge transfer and π-π* transitions), thermodynamics (e.g., Gibbs free energy), acid-base reactions in the oxide solid surface and electrolyte, and band theory (i.e., the importance of the Fermi level energy).

Keywords: dye-sensitized solar cell; natural dyes; inorganic chemistry, undergraduate experiment.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de fontes alternativas de energia, como a energia solar, eólica, biomassa, entre outras, tem recebido cada vez mais destaque nos últimos anos. Uma das principais motivações se deve ao aumento da preocupação ambiental, em particular devido às possíveis consequências relacionadas ao efeito estufa para as futuras gerações. No ano de 2013, cerca de 80% de toda energia produzida foi proveniente da queima de combustíveis fósseis, considerados os vilões causadores do efeito estufa. Felizmente, esta dependência vem diminuindo nos últimos anos, graças ao uso de fontes renováveis de energia.¹

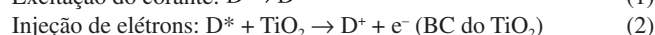
A energia solar surge como uma alternativa promissora, em virtude do grande potencial energético, principalmente para o Brasil, que se encontra em uma posição geográfica privilegiada do planeta. Porém, a produção de energia solar fotovoltaica (PV) mundial detém apenas 0,7% do mercado de energia renovável, que representa 22,1% do total,¹ dos quais cerca de 90% dos módulos solares comercializados são baseados em células fotovoltaicas de silício mono e policristalino, que possuem elevado custo.^{2,3} Desta forma, a baixa representação do mercado fotovoltaico advém do alto custo de fabricação destas células solares, o que representa um entrave para a popularização desta fonte de energia.

Neste contexto, as células solares de dióxido de titânio (TiO₂) sensibilizadas por corante (do inglês: *Dye Sensitized Solar Cells - DSSC*), ou simplesmente células de Grätzel, as quais surgiram no início da década de 90, representam uma alternativa interessante para a produção de módulos solares de baixo custo.⁴ Essas células solares apresentam valores de eficiência de até 10% em sua configuração clássica,^{5,6} porém este valor pode variar com a modificação dos componentes, chegando a alcançar até 13% com o uso de corantes baseados em porfirina de Zn(II) e eletrólitos líquidos de Co(II)/Co(III).⁷ Para os módulos solares, cuja área ativa é muito maior que

as células solares individuais, o maior valor de eficiência certificado obtido até então é de 8,9%, fabricados pela SHARP, porém estes ainda não são comercializados.⁸ Alguns acessórios que utilizam esse tipo de tecnologia, como mochilas, luminárias e carregadores de *smart-phones* e *tablets* podem ser adquiridos no site da empresa G24 (País de Gales, Reino Unido).

Na Figura 1 estão apresentados os principais componentes e o princípio básico de funcionamento de uma célula DSSC clássica. O dispositivo é constituído basicamente por um fotoanodo, um contra eletrodo e um eletrólito líquido entre os eletrodos que contém um mediador redox. O fotoanodo é preparado a partir da deposição de uma camada de TiO₂ nanocristalino sob um substrato de vidro condutor transparente, o qual contém óxido de estanho dopado com flúor (do inglês: *Fluorine doped Tin Oxide - FTO*) ou índio (do inglês: *Indium doped Tin Oxide - ITO*). Este filme nanocristalino de TiO₂ é então sensibilizado com um corante baseado em complexos bipyridínicos de Ru(II), como o N719 (*cis*-[RuL₂(NCS)₂]:2TBA onde L₂ = 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxilato e TBA = Tetrabutylamônio). O contra eletrodo é preparado através da deposição de uma fina camada de platina na superfície de um substrato de vidro condutor. Recentemente, outros materiais têm sido utilizados, como grafite, nanotubos de carbono, grafeno, polímeros condutores, dentre outros.⁹ O fotoanodo e o contra eletrodo são então unidos e selados com um polímero termoplástico, permitindo a introdução da solução de eletrólito líquido contendo os íons I₃⁻/I⁻ como par redox a partir de pequenos orifícios feitos no contra eletrodo.¹⁰

O princípio básico de funcionamento de uma DSSC 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. Na DSSC sob iluminação, o corante absorve luz (Eq. 1), e no estado excitado é capaz de transferir elétrons para a banda de condução (BC) do TiO₂ (Eq. 2).^{11,12}



*e-mail: anaflavia@iqm.unicamp.br

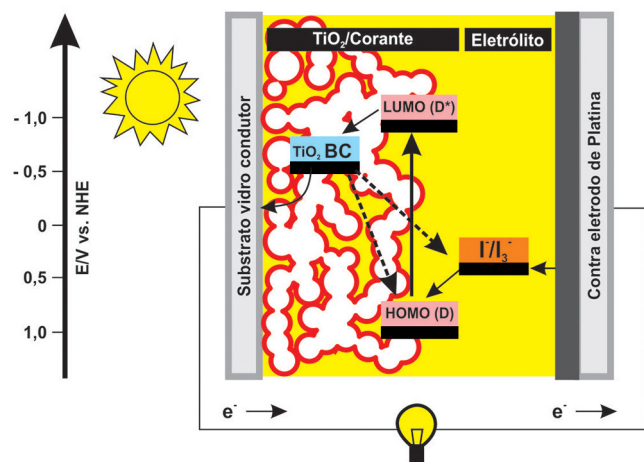
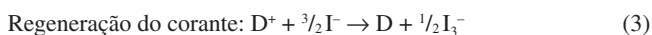
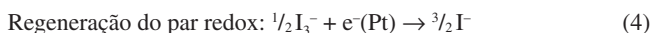


Figura 1. Ilustração esquemática de uma célula DSSC clássica e seu mecanismo de funcionamento, em que a letra D representa o corante (dye) e BC a banda de condução

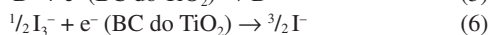
O corante oxidado é então regenerado através de sua redução pelos íons iodeto (I^-) que juntamente com os íons triiodeto (I_3^-) formam o eletrólito (Eq.3).



Os elétrons fotografados são então transportados pelo circuito externo, onde realizam trabalho e atingem o contra eletrodo, onde os íons triiodeto (I_3^-) são reduzidos a I^- (Eq.4).



Nas células DSSC existem processos de recombinação que acarretam valores menores de corrente e potencial. Após sua excitação, o corante é capaz de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor. Mas para que a separação de cargas seja eficaz, a velocidade de injeção dos elétrons no semicondutor deve ser mais rápida que a velocidade de decaimento do corante para seu estado fundamental. Além disso, o corante oxidado deve ser rapidamente regenerado pelo mediador redox presente no eletrólito, para evitar a reação de recombinação do corante oxidado com os elétrons injetados no semicondutor.¹³ Adicionalmente, ocorrem processos de recombinação entre elétrons e o eletrólito, sendo esse último o processo de perda mais importante, já que a reação de regeneração é mais rápida que o decaimento do estado excitado do corante. A reação de recombinação entre os elétrons no semicondutor e o eletrólito pode ser evitada com a aplicação de uma camada compacta de óxido, denominada *blocking layer* ou com tratamentos na superfície do semicondutor (por exemplo, com $TiCl_4$).¹² Nas Equações 5 e 6 estão apresentados os dois principais processos de recombinação em células DSSC: a recombinação dos elétrons injetados na banda de condução do TiO_2 com o corante no seu estado oxidado ou com os íons I_3^- presentes no eletrólito, respectivamente.



Em células solares de silício convencionais, baseadas em semicondutores *bulk*, o processo de separação de cargas ocorre devido à formação de um campo elétrico na interface entre dois semicondutores de silício dopados positivamente e negativamente, respectivamente. Tal interface é denominada de junção p-n. Entretanto, o fotoanodo usado na DSSC é baseado em nanopartículas de TiO_2 com tamanho

inferior a 100 nm, cujos poros são preenchidos com o eletrólito, não ocorrendo então a formação de campo elétrico do modo convencional. A maior contribuição para a separação de carga na interface TiO_2 /corante é em decorrência da posição entre os níveis de energia do corante, óxido e par redox. Logo, o LUMO do corante deve estar acima do nível de energia da BC do TiO_2 , e, o potencial de oxidação/redução do par redox, acima do HOMO do corante, como mostrado na Figura 1.¹⁴ Uma pequena contribuição é esperada pela formação de um campo elétrico muito fraco na interface óxido-corante devido aos prótons dos corantes e cátions presentes no eletrólito, que acabam interagindo com a superfície do óxido semicondutor.

Uma das principais desvantagens das células DSSC é o uso de um eletrólito líquido, o qual pode acarretar em vazamentos ou volatilização do solvente e, dessa forma, diminuir o tempo de vida útil dos dispositivos. Com isso, os eletrólitos poliméricos sólidos ou em gel são materiais mais atrativos para substituir o eletrólito líquido. Esse estudo tem sido realizado nos últimos 20 anos no Instituto de Química da Unicamp onde atualmente são produzidas células solares de estado sólido com valores de eficiência muito próximos ao da configuração tradicional com eletrólito líquido.¹⁵⁻¹⁹ Em relação aos corantes, normalmente são usados complexos metálicos baseados em rutênio e ligantes polipiridínicos contendo grupos funcionais capazes de se ligarem à superfície do semicondutor. Outros tipos de corantes também podem ser usados e uma opção interessante é a aplicação de corantes naturais, os quais são facilmente extraídos de plantas e frutas, sendo as antocianinas,^{20,21} betalaínas^{22,23} e carotenoides^{24,25} alguns dos principais compostos responsáveis pelos processos de geração e transferência de carga.

O desenvolvimento de células DSSC em laboratório de ensino de química foi abordado pela primeira vez em 1996 por Smestad e colaboradores.²⁶ O experimento foi realizado em aulas de Química para alunos de Graduação na Universidade Estadual da Califórnia em *Monterey Bay* nos Estados Unidos e para alunos do ensino médio no “*Illmac International Congress for Chemical Techniques*” em Basileia na Suíça. Porém, apesar do fato de que o assunto já vem sendo abordado em algumas universidades do Brasil, um experimento prático de montagem de célula solar nunca fora introduzido em um curso de Graduação em Química no país. Então, a partir de uma adaptação do experimento de Smestad, usando corantes naturais extraídos de plantas, foi possível demonstrar a geração de energia fotovoltaica de uma maneira simples e didática para os estudantes do penúltimo semestre do curso de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Além disso, devido ao caráter interdisciplinar deste experimento, é possível englobar diversos conteúdos de Química, em especial relacionados à Química Inorgânica e Físico-Química. Neste experimento, os professores podem explorar os conceitos básicos das transições eletrônicas em compostos orgânicos e inorgânicos (por exemplo, transições metal-ligante e transições $\pi - \pi^*$), termodinâmica (por exemplo, conceitos de energia livre de Gibbs), reações ácido-base na superfície de óxidos e no eletrólito polimérico, teoria de bandas (a importância da energia do nível de Fermi) e outros.

O experimento aqui descrito também envolveu o uso de um eletrólito polimérico em gel em substituição ao eletrólito líquido, devido à maior facilidade na montagem do dispositivo. A geração de energia renovável, com destaque para a energia solar, é um tema atual e importante para o país, que atualmente passa por uma grave crise neste setor. Dessa forma, o aluno é introduzido a questões relacionadas às fontes renováveis de energia, tem contato com diversos tipos de materiais e compostos químicos que estudou em disciplinas anteriores durante a Graduação, além de executar uma série de caracterizações físico-químicas que podem ser adequadas dependendo da infraestrutura disponível no laboratório. Entre os materiais e compostos químicos utilizados, podem ser destacados as nanopartículas

de TiO_2 , o eletrólito polimérico gel baseado no polímero poli(óxido de etileno), o filme de platina e finalmente os corantes naturais. O experimento foi desenvolvido em uma aula prática de 8 h, porém pode ser adequado a duas aulas de 2 a 4 h.

PARTE EXPERIMENTAL

Iniciou-se o experimento com a extração dos corantes naturais, trazidos pelos próprios alunos, seguido da sensibilização das nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre o substrato de vidro condutor (preparado previamente pelos técnicos e auxiliares da disciplina), montagem e caracterização da célula solar em um simulador solar ou mesmo sob a luz solar. A seguir, a parte experimental tal como foi ministrada no curso é descrita, porém, ao final do texto, é inserido um item em que materiais e técnicas de caracterização alternativas são sugeridos, caso haja a necessidade de substituição às descritas inicialmente.

Reagentes

Para a preparação da pasta de TiO_2 foram utilizados os seguintes reagentes: nanopartículas de TiO_2 (Aeroxide TiO_2 P 25, Evonik), polietilenoglicol com massa molar de 2000 g mol^{-1} (PEG-2000, Merk), acetilacetona 99,0% (Merk) e o tensoativo Triton X-100 (Sigma-Aldrich). Os contra eletrodos foram preparados com ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) contendo 38,0% de platina (Fluka) e álcool isopropílico 99,5% (Synth). Os substratos de vidro condutor usados para a preparação dos fotoanodos e dos contra eletrodos foram da marca Hartford. Os eletrólitos poliméricos foram preparados com o copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridina) (P(EO-EP), Daiso) com proporção molar 85:15 de (EO:EP), iodo 99,5% (Merk), iodeto de lítio 98,0% (Merk) e acetona 99,5% (Synth) como solvente. As soluções dos corantes naturais foram preparadas com etanol absoluto 99,5%. Todos os produtos comerciais foram utilizados como recebidos.

Preparação dos fotoeletrodos

Preparação da pasta de TiO_2

O procedimento para a preparação da pasta de TiO_2 nanocristalina foi baseado no trabalho de Grätzel e colaboradores de 1993.⁵ Inicialmente, 3,0 g de nanopartículas de TiO_2 foram maceradas em um almofariz por 30 min, com o objetivo de evitar a agregação das partículas durante a preparação da pasta. Em outro almofariz foi adicionado 1,2 g de PEG 2000, o qual também foi macerado visando diminuir o tamanho das partículas. O PEG 2000 e o TiO_2 foram adicionados a um béquer e misturados sob agitação magnética até a obtenção de uma mistura homogênea. Uma solução preparada com 100,0 μL de acetilacetona em 3,0 mL de H_2O destilada foi adicionada e misturada por 40 min. Em seguida, 1 gota do tensoativo Triton X-100 foi adicionada à pasta coloidal. A pasta coloidal de TiO_2 permaneceu sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente antes do uso.

Preparação dos eletrodos de TiO_2 nanocristalino

Os substratos de vidro condutor (FTO) foram adequadamente lavados com detergente e imersos em banho ultrassônico por 5 min em cada um dos seguintes solventes, respectivamente: acetona, metanol e álcool isopropílico. Em seguida, foi realizado um tratamento em um sistema UV-ozônio (Novascan) por 18 min. Os filmes de TiO_2 nanocristalino foram depositados sobre os substratos através da técnica de espalhamento *doctor blading*. Resumidamente, esta técnica consiste na aplicação de uma camada de fita de 50 μm de espessura (Scotch Magic Tape, 3M) nas laterais do FTO, para controlar a espessura do filme. Em seguida, uma alíquota de pasta de TiO_2 é colocada em

uma das extremidades do FTO e espalhada com um bastão de vidro de uma extremidade à outra. Os filmes foram sinterizados em forno mufla (EDG 10P-S) a 450 °C por 30 min, cortados (2,5 cm \times 1,6 cm) e a área ativa foi delimitada (1,0 cm^2). A espessura dos filmes de TiO_2 foi determinada em perfilômetro (Taylor Hobson).

Preparação da solução contendo os corantes naturais

As soluções de corantes naturais foram preparadas a partir da maceração e extração com etanol dos seguintes precursores: mirtilo (*Vaccinium myrtillus* L.), jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), beterraba crua, beterraba cozida (*Beta vulgaris* L.) e urucum (*Bixa orellana* L.). Em seguida, foi efetuada uma filtração simples e as soluções de corantes obtidas foram armazenadas em frascos âmbar, mantidos em geladeira. O professor pode deixar livre a escolha das frutas ou flores, porém é preciso informar a importância da presença dos grupos hidroxilas ou carboxílicos nos corantes selecionados para a posterior sensibilização do filme de TiO_2 . Em relação ao solvente utilizado na extração, o etanol foi selecionado devido ao seu baixo custo, sendo capaz de extrair uma ampla variedade de compostos naturais. Contudo, outros solventes podem ser aplicados, como: metanol, isopropanol, acetona, misturas destes solventes, dentre outros. Caso seja de interesse, o professor pode aplicar métodos de purificação destes corantes naturais e/ou isolamento de determinado composto e utilizá-los separadamente para a sensibilização dos fotoeletrodos.

Sensibilização dos filmes de TiO_2

Os filmes de TiO_2 preparados foram imersos em béqueres contendo a solução de corante natural, por aproximadamente 18 h, para garantir a máxima adsorção dos corantes pelo filme de óxido. Os béqueres foram mantidos tampados e protegidos da luz. A etapa de sensibilização pode ser realizada em um período de tempo menor, dependendo do corante usado. As antocianinas, por exemplo, reagem rapidamente com a superfície do TiO_2 e em menos de 1 h o filme de TiO_2 está completamente colorido. Para os casos nos quais o processo de adsorção do corante no TiO_2 é mais lento, uma sugestão seria a agitação destes em um equipamento shaker, por exemplo, com o uso de um extrato de corante concentrado.

Preparação dos contra eletrodos

Sobre a superfície limpa dos substratos de FTO foram aplicadas algumas gotas da solução 5 mmol L^{-1} de ácido hexacloroplatínico em isopropanol, que foi depositado com um bastão de vidro pela técnica de espalhamento *doctor blading*. Em seguida, os substratos foram sinterizados em forno mufla a 400 °C por 30 min e cortados (2,5 cm \times 1,6 cm). Antes do uso, os contra eletrodos foram devidamente lavados com detergente e etanol e ativados a 400 °C por 30 min em mufla.

Preparação do eletrólito polimérico gel

Inicialmente dissolveu-se 0,25 g do polímero em 8,00 mL de acetona sob agitação magnética. Em seguida, adicionaram-se 5,00 mg de I_2 à solução, mantendo a agitação. Dissolveu-se 50,00 mg de LiI em 2,00 mL de acetona, que foi vertida na solução polimérica, e esta foi agitada por aproximadamente 30 min. Uma alíquota de 5,00 mL da solução de eletrólito foi evaporada em chapa de aquecimento até a obtenção de um gel. A fração do eletrólito contendo acetona foi reservada para posterior uso.

Montagem das células solares DSSC

Os filmes de TiO_2 sensibilizados foram retirados das soluções de corante natural, lavados com etanol e secos à temperatura ambiente.

Uma gota do eletrólito polimérico mais fluido foi adicionada sobre o filme de TiO₂/corante (fotoeletrodo) para permear em todo o filme e uma gota do eletrólito mais viscoso (gel) foi adicionada na sequência. O contra eletrodo foi colocado por cima do fotoeletrodo e foi preso com cliques para papel, para evitar o vazamento do eletrólito.

Caracterização das células solares DSSC

Os espectros de absorção das soluções de corante foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu UV-1601). O filme de TiO₂ sensibilizado com solução etanólica de mirtilo foi analisado por espectroscopia de absorção UV-vis em modo de reflectância difusa (Agilent Technologies – Cary Series). Os parâmetros fotoeletroquímicos foram determinados pelas curvas de Corrente vs. Potencial (I vs. V) obtidas em um potenciostato (Autolab PGSTAT 10), aplicando o método de voltametria de varredura linear com velocidade de varredura de 3 mV s⁻¹. Utilizou-se um banco ótico constituído de uma lâmpada de Xe (Oriol 150W) como fonte de luz. A intensidade de luz foi calibrada utilizando um fotodetector (Gentec-eo) para a condição de 100 mW cm⁻². A célula DSSC preparada foi conectada em uma configuração de dois eletrodos: o fotoeletrodo foi conectado como eletrodo de trabalho e o contra eletrodo de platina foi usado como pseudo-referência (circuitado com o contra eletrodo).

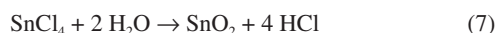
Sugestão de preparação das células DSSC com materiais e compostos alternativos

Alguns materiais e compostos químicos usados na preparação das células solares DSSC não são comumente encontrados em laboratórios de Ensino de Química e alguns deles, como é o caso dos substratos de vidro condutor FTO, são caros e importados, porém essenciais à execução dessa prática. Neste item serão apresentados alguns materiais e métodos de preparação alternativos, que também podem ser introduzidos no Curso de Química Inorgânica Experimental, como etapas anteriores.

Substrato de vidro condutor, FTO

O substrato de vidro condutor FTO pode ser preparado a partir do procedimento detalhado por De Paoli e colaboradores em trabalho publicado em 2005 na revista Química Nova.²⁷ Resumidamente, o método de preparação consiste de uma reação em fase heterogênea gás/sólido, na qual o gás cloro gerado reage com estanho metálico, produzindo SnCl₄. Posteriormente, o SnCl₄ é dopado com flúor a partir de uma solução de NH₄F.

O filme é depositado sobre o substrato de vidro comum através da técnica de *spray* pirólise, ocorrendo a formação do óxido sobre sua superfície, segundo a Equação 7:



Este procedimento é bastante interessante, pois substratos de vidro condutores são componentes fundamentais em células solares, diodos emissores de luz, *displays*, etc, ampliando assim o conhecimento do aluno. Essas etapas podem ser aplicadas em aulas anteriores à preparação das células solares DSSC. Neste experimento, conceitos importantes de Química do Estado Sólido podem ser abordados, como as propriedades ópticas e eletrônicas dos sólidos descrita pela teoria de bandas e dopagem de sólidos, por exemplo.

Nanopartículas de TiO₂

As nanopartículas de TiO₂ na fase anatase podem ser preparadas de acordo com procedimento modificado de Wang e colaboradores de 2004.²⁸ Resumidamente, o método é baseado na reação do precursor

tetraisopropóxido de titânio com água, formando um precipitado branco que é filtrado e adicionado a uma solução de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), na qual permanece sob refluxo a 100 °C por 4 h. Por fim, a dispersão coloidal é aquecida a 270 °C por 4 h em uma autoclave. O tamanho das nanopartículas formadas depende da razão entre a quantidade de Ti e hidróxido de tetrabutilamônio, sendo que a razão ideal destes componentes para a obtenção de partículas em torno de 20 nm é de Ti:TMAH=62,5.

Caso ainda a aquisição do precursor de titânio não seja possível, sugere-se utilizar nanopartículas de TiO₂ comercial, cujo custo é baixo. A fase anatase do TiO₂ (*band gap* de 3,2 eV) é preferida para aplicação nas células DSSC em relação à fase rutilo. Frank e colaboradores mostraram que os valores de V_{oc} em células DSSC montadas com filmes de mesma espessura de anatase e rutilo são essencialmente os mesmos, enquanto que a fotocorrente de curto-circuito da célula baseada em rutilo é cerca de 30% inferior do que a da célula com anatase. A fotocorrente inferior do filme de rutilo correlaciona-se com uma quantidade menor de corante adsorvido, devido a uma menor área de superfície por unidade de volume em comparação com a do filme anatase.²⁹ Estudos de intensidade modulada de espectroscopia de fotocorrente indicam que o transporte de elétrons é mais lento na fase rutilo do que na fase anatase. Recentemente, Durrant e colaboradores mostraram através da técnica de espectroscopia de absorção transiente que muito embora a recombinação par elétron-buraco na fase rutilo seja bem mais lenta que a fase anatase, as reações de oxidação de álcoois promovidas pelo buraco são reversíveis e menos eficientes em comparação à fase anatase, e isso pode explicar o porquê do sucesso da fase anatase também em fotocatalise.³⁰ Triton-X pode ser substituído por um detergente comum e PEG-2000, caso não disponível, pode ser excluído do preparo.

Assim como a preparação do substrato de vidro condutor, a síntese de nanopartículas de TiO₂ pode ser aplicada como um experimento anterior no Curso de Química Inorgânica Experimental, visando a aplicação dos conceitos de semicondutores, teoria de bandas e nanomateriais.

Contra eletrodo de carbono

O contra eletrodo alternativo pode ser preparado de acordo com o procedimento usado por Smestad e colaboradores.²⁶ Uma camada fina de grafite (carbono) pode ser depositada com um lápis macio (como 6B, por exemplo) sobre o substrato de vidro condutor preparado anteriormente e devidamente lavado e cortado. Em seguida, o contra eletrodo é aquecido a 450 °C por alguns minutos. Alguns grupos já relataram o uso de outras fontes de carbono, como negro de fumo, nanotubos de carbono, grafeno e até polímeros condutores.⁹

Eletrólito

O eletrólito líquido pode ser empregado em substituição ao eletrólito polimérico aqui descrito. Nesse caso, sugere-se preparar uma solução 0,5 mol L⁻¹ de LiI e 0,04 mol L⁻¹ de I₂ em acetoneitrila, metoxipropionitrila, etileno glicol (EG) ou carbonato de propileno (CP).⁵ A vantagem de CP e EG é a maior viscosidade, tornando-os menos voláteis que os dois primeiros. O eletrólito gel é interessante, pois não vaza e a montagem é simplificada. O polímero P(EO-EP) pode ser substituído por qualquer outro polímero com propriedades de formação de gel, como: poli(acrilonitrila) (PAN), poli(metacrilato de metila) (PMMA) ou poli(fluoreto de vinilideno-*co*-hexafluorpropileno) (PVDF-HFP). Nesse caso, sugere-se o preparo de soluções contendo até 50% em massa do polímero na solução do eletrólito líquido descrito acima. Quanto maior a quantidade do polímero, mais interessantes são as propriedades mecânicas do gel, mas há perdas de condutividade iônica, logo uma razão ideal deve ser atingida. É interessante adicionar primeiramente uma solução do eletrólito líquido

para melhor permeação no eletrodo de TiO_2 /corante nanocristalino, seguido de deposições do eletrólito gel. O LiI também pode ser substituído por NaI ou mesmo KI.

Dicas para a montagem e caracterização

Para a caracterização das células solares DSSC e obtenção dos parâmetros fotovoltaicos, usamos um simulador solar AM 1.5 disponível em nosso laboratório de pesquisa. Entretanto, um retroprojektor, ou outra fonte de iluminação como lâmpadas comuns ou mesmo o Sol, podem ser usados nessa etapa.

Se optar por utilizar o eletrólito líquido, uma dica é colocar um espaçador (fita adesiva, por exemplo) entre os dois eletrodos para evitar a volatilização rápida do eletrólito e evitar curto-circuito. Por muitos anos foram usados filmes transparentes de PVC para embalagem de alimentos como separador nesse tipo de configuração. É importante lembrar que os cliques de papel são fundamentais nessa etapa de fechamento do dispositivo.

Se um potenciostato ou eletrômetro não estiver disponível, as medidas de corrente e potencial podem ser feitas utilizando um multímetro comum. É interessante mostrar aos alunos o efeito da luz no potencial e na corrente alternando períodos de “claro” e “escuro”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Absorção dos corantes naturais

Primeiramente, é de fundamental importância avaliar a região espectral de absorção de luz dos corantes utilizados neste trabalho. A Figura 2 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível normalizados dos extratos etanólicos de mirtilo, jabuticaba, beterraba (crua e cozida) e urucum obtidos pelos alunos. A fim de comparação também está apresentado o espectro de irradiação solar (AM 1.5) na mesma faixa de comprimento de onda de estudo dos corantes. A utilização desta técnica espectroscópica é bastante adequada para este experimento e também para que os alunos coloquem em prática esta ferramenta de análise, que já fora introduzida anteriormente a esta etapa do curso, para a verificação de conceitos importantes como a absorção de radiação por grupos cromóforos e as transições eletrônicas envolvidas.

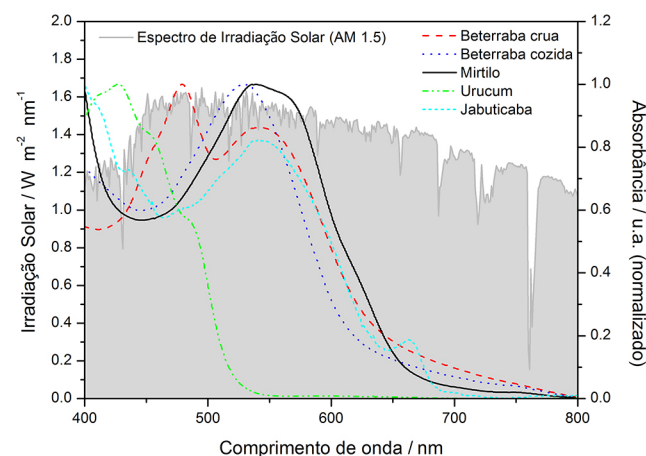


Figura 2. Espectros de absorção no UV-Vis normalizados dos extratos de corantes naturais em solução etanólica e espectro de irradiação solar (AM 1.5)³¹

Pode ser observado que os extratos de mirtilo e jabuticaba apresentam picos de absorção com valor máximo em torno de 540 nm, referentes às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ que ocorrem nas antocianinas.³² As antocianinas são pigmentos pertencentes à classe

dos flavonoides, responsáveis pela coloração intensa em diversos tipos de flores, frutos e vegetais, e que podem variar do laranja até o violeta.^{33,34} Em virtude da facilidade de obtenção destes pigmentos a partir da extensa gama de opções encontradas na natureza, os extratos de antocianinas são um dos corantes naturais mais aplicados como sensibilizadores em células DSSC.³⁵ Existem diversas antocianinas, as quais são basicamente formadas pela junção do cátion flavínico com um glicosídeo, e dependendo da fonte pode ocorrer predominância de um determinado tipo de antocianina. Nas Figuras 3(a) e (b) são exibidas as estruturas químicas das principais antocianinas presentes no mirtilo e jabuticaba, a cianidina-3-glicosídeo e a peonidina-3-glicosídeo, respectivamente.^{20,36-39}

Os extratos de beterraba crua e cozida também apresentam picos de absorção na região de 540 nm, relacionados às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, porém são decorrentes da presença de betacianinas.³² Estes compostos pertencem à classe de pigmentos naturais betalainas com coloração vermelha. O extrato de beterraba crua, no entanto, apresenta um pico adicional em torno de 470 nm, referente à betaxantina, uma betalaina com coloração amarela. As estruturas químicas das betalainas estão apresentadas nas Figuras 3(c) e (d).

O extrato de urucum, ou anato, é constituído de uma mistura de compostos da classe dos carotenoides, com coloração amarelo alaranjado. As sementes do urucum fornecem um extrato contendo em torno de 80% de *cis*-bixina e 20% de *cis* e *trans*-norbixina.²⁴ O anato apresenta espectro de absorção característico, contendo um pico de absorção máximo em torno de 427 nm e picos na região de 460 nm e 490 nm. As estruturas químicas da bixina e norbixina, presentes no anato, estão apresentadas nas Figuras 3(e) e (f). Pode-se notar que o máximo de absorção para o urucum (Figura 2) se encontra em valores de comprimento de onda inferiores às antocianinas e betalainas, as quais absorvem radiação de menor energia. Este fato pode ser correlacionado com as estruturas dos compostos, uma vez que as antocianinas e betalainas são formadas, principalmente, por sistemas cíclicos insaturados e/ou aromáticos conjugados contendo maiores quantidades de grupos carbonílicos, além de grupos éter, hidróxi, amino e imino, enquanto que os carotenoides (Figuras 3(e) e (f)) são formados por sistemas insaturados alifáticos conjugados contendo grupos carbonílicos nas extremidades das cadeias orgânicas.

A interação destes corantes com a superfície do TiO_2 é decorrente da presença de grupos funcionais como hidroxilas ou carboxilas, que atuam favorecendo a injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor. O grupo funcional mais utilizado e também um dos mais eficientes para ancorar o corante à superfície do TiO_2 é o grupo carboxila ($-\text{COOH}$), presente nos corantes naturais baseados em betalainas e carotenoides e também no complexo metálico de Ru(II) mais usado, o N719 - Figura 3(g).²³ A presença de grupos carboxílicos favorece uma forte interação entre as betalainas e carotenoides com a superfície do TiO_2 , já que ocorrem reações entre os grupos OH da superfície do óxido condutor (Ti-OH) e os grupos carboxílicos do corante, formando o grupamento éster Ti-O-C(O). Essas reações são reversíveis em meio básico.^{40,41} Nas antocianinas abordadas neste trabalho, os grupos hidroxilas também podem interagir com a superfície do TiO_2 , através da protonação do grupo Ti-OH, porém essa interação ácido-base de Brønsted é muito mais fraca que a ligação química descrita acima para grupos carboxílicos.³²

Neste momento pode ser abordada a interação dos grupos funcionais do corante com a superfície do filme de TiO_2 . De um modo geral, os alunos associam este tópico apenas à complexação de metais de transição com alguns ligantes específicos. Pode ser realizada também uma comparação entre os corantes naturais utilizados e o corante mais comum em células DSSC clássicas, o N719, o qual é constituído por um metal de transição (Ru(II)) e ligantes polipiridínicos carboxilados. Este último constitui-se de um composto de coordenação clássico

normalmente abordado em salas de aula. Com isso, tem-se todos os elementos necessários para uma discussão completa sobre modos de coordenação.

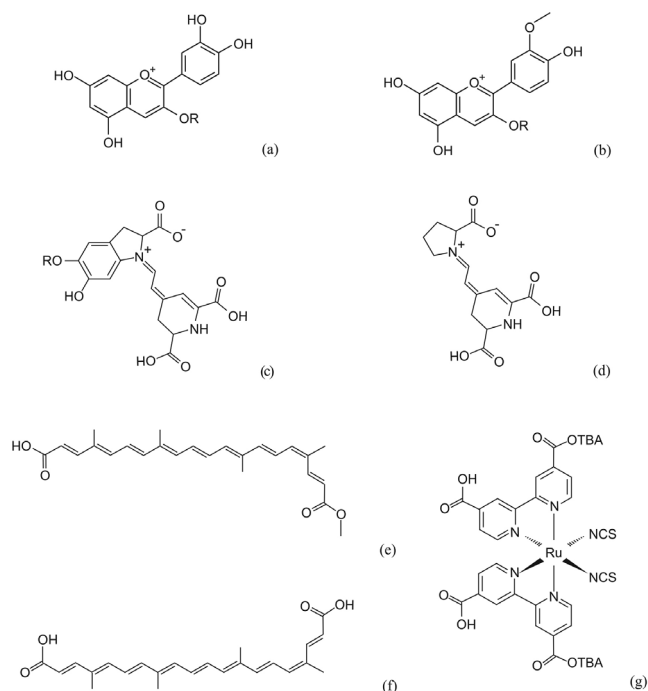


Figura 3. Estruturas químicas dos compostos presentes nos corantes naturais que atuam como sensibilizadores: antocianinas (a) cianidina-3-glicosídeo e (b) peonidina-3-glicosídeo. R=glicose; betalainas (c) betacianinas e (d) betaxantina; carotenóides (e) norbixina e (f) bixina. Em (g) está a estrutura química do corante baseado em rutênio, N719, TBA=Tetrabutylamônio

Na Figura 4 estão apresentados os espectros de absorção UV-vis para o extrato de mirtilo em solução etanólica e do mirtilo após a adsorção na superfície do filme de TiO_2 . Pode ser observado um deslocamento do pico máximo de absorção para a região do vermelho após a interação do extrato do corante com a superfície do filme de TiO_2 , de 537 nm para 565 nm. Este deslocamento indica que o corante interagiu efetivamente com o TiO_2 e, com isso, a posição dos seus níveis de energia HOMO e LUMO foram alteradas a fim de possibilitar a sobreposição destes orbitais com a banda de condução do

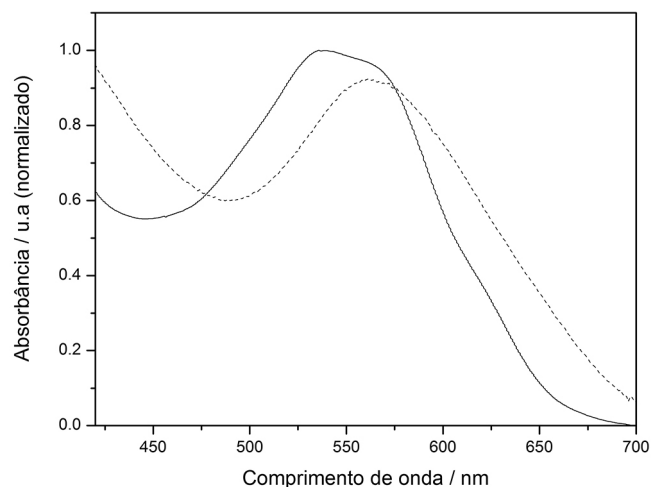


Figura 4. Espectro de absorção UV-vis do extrato de mirtilo em solução etanólica (—) e após a adsorção no filme de TiO_2 (- - -)

TiO_2 .⁴² Desta maneira, em uma célula DSSC, os elétrons provenientes da excitação do corante pela radiação solar podem ser injetados na banda de condução do semicondutor.

Propriedades fotoelétricas das células DSSC sensibilizadas com os corantes naturais

A caracterização das células DSSC é realizada a partir da obtenção de curvas de Corrente vs. Potencial, ou curva I vs. V, sob a aplicação de uma fonte de luz. A Figura 5 apresenta um exemplo de curva I vs. V característica de uma célula solar ou fotovoltaica, onde estão identificados os parâmetros dos dispositivos que podem ser determinados, como:

- potencial de circuito aberto - V_{oc} (V): Potencial medido quando a corrente é zero;
- corrente de curto circuito - I_{sc} (mA): Corrente medida quando o potencial é zero;
- fator de preenchimento (FF, do inglês *fill factor*): Razão entre a potência máxima ($P_m = V_m \times I_m$) e o produto de V_{oc} e I_{sc} (Equação 8). Este parâmetro, que varia entre 0 e 1, descreve o quão a curva obtida está próxima de uma curva I vs. V ideal, a qual é representada pela forma retangular verde escuro, delimitada na Figura 5.
- eficiência de conversão de energia (η): Razão entre a potência máxima (P_m) e a densidade de luz incidente (P_{in}), normalmente padronizada a 100 mW cm^{-2} (AM 1.5 G) (Equação 9).

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (9)$$

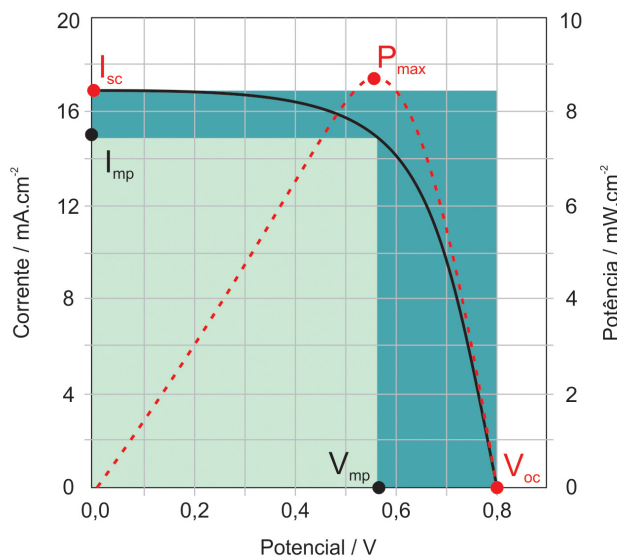


Figura 5. Curva de Corrente vs. Potencial e curva de Potência vs. Potencial de uma célula solar fotovoltaica

Após as devidas montagens das células solares, os alunos puderam observar a geração de corrente elétrica e, conseqüentemente, a formação de uma diferença de potencial, quando estas eram expostas à radiação do banco ótico através de um potenciostato, em todos os casos. Desta maneira, foi possível a construção de curvas de Corrente vs. Potencial, mostradas na Figura 6, das células solares DSSC montadas pelos alunos, contendo os extratos etanólicos dos corantes naturais de mirtilo, jabuticaba, beterraba (crua e cozida) ou urucum.

Os parâmetros fotovoltaicos medidos e calculados das respectivas células solares DSSC estão apresentados na Tabela 1.

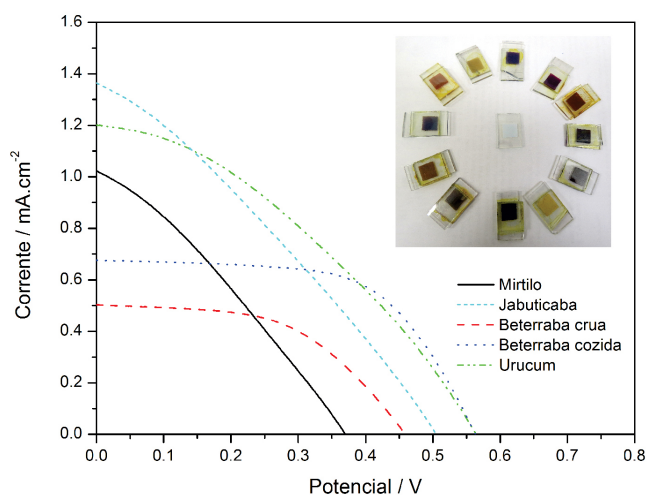


Figura 6. Curva de corrente versus potencial (I - V) para as células solares DSSC sensibilizadas com os extratos de corantes naturais. Utilizou-se um eletrólito polimérico contendo o par redox I/I_3^- . As medidas foram realizadas sob irradiação com luz branca a 100 mW cm^{-2} e auxílio de um potenciostato para a aquisição dos dados. Na foto em detalhe estão algumas das células DSSC preparadas

Os valores de eficiência (η) de conversão de energia para todos os corantes naturais estudados foram modestos, mas estão de acordo com os valores obtidos na literatura.^{21-24,38,43,44} Os baixos valores de FF, quando comparados com células solares de alta eficiência, podem ser atribuídos ao processo de montagem dos dispositivos, que podem não ter sido fechados de forma eficiente, o que é natural, já que estas células foram produzidas em laboratório de ensino por alunos que estão realizando este procedimento pela primeira vez. É importante também ressaltar para os alunos os problemas encontrados por pesquisadores da área para a obtenção de células solares mais eficientes, que são os mesmos que eles vão observar ao analisar os resultados deste experimento, e quais são as alternativas que podem ser aplicadas para contornar estes problemas nas próximas etapas do desenvolvimento deste campo de pesquisa. Além disso, a análise desses problemas pode levar a discussões interessantes a respeito de como promover um processo de transferência de elétrons mais eficiente, reduzir os processos de recombinação, avaliar potenciais novos corantes e ainda como melhorar a condutividade do meio polimérico.

Outra possibilidade que pode ter contribuído para a relativa baixa eficiência das células montadas deve-se a um aumento da resistência na interface fotoanodo/eletrólito, possivelmente devido ao uso do eletrólito em gel que não penetrou suficientemente no fotoanodo e acabou não entrando em contato com as moléculas de corante, dificultando a regeneração do mesmo.

Além disso, pode estar ocorrendo a degradação do corante durante o funcionamento do dispositivo. As antocianinas, por exemplo, são muito sensíveis às variações de pH, apresentando a sua forma mais estável em meio ácido (cátion flavínico), enquanto em meio básico apresenta a sua forma menos estável (quinoidal).⁴¹ Durante a preparação do extrato etanólico dos corantes naturais não foi realizado tratamento de ajuste de pH para evitar este tipo de degradação. Como sugestão, o professor pode estudar a influência do pH dos corantes nos parâmetros fotoeletroquímicos dos dispositivos.

Pode ser observado na Tabela 1 que as células DSSC sensibilizadas com carotenóides apresentaram valores de corrente similares aos dispositivos sensibilizados com antocianinas, apesar dos corantes absorverem em regiões diferentes do espectro visível. Isto pode ser explicado pelo fato do principal componente do extrato de urucum, a *cis*-bixina, apresentar alto coeficiente de extinção molar em etanol ($\epsilon = 1,35 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), um valor muito maior se comparado ao corante N719 ($\epsilon = 1,36 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e para as betalaínas ($\epsilon = 6,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e para a antocianina cianidina-3-glicosídeo ($\epsilon = 2,6 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^{41,45} Apesar disto, os valores de eficiência são baixos e podem estar relacionados com baixa eficiência de injeção de elétrons, provavelmente decorrente de uma fraca interação do corante (no estado excitado) e a banda de condução do TiO_2 , presença de múltiplas camadas de corante adsorvidas, além de reações de polimerizações que podem levar a perda da conjugação e consequentemente diminuição do ϵ .^{24,41}

Para um entendimento mais aprofundado sobre o porquê destes baixos valores de eficiência, Cherepy e colaboradores⁴⁴ estudaram os processos de injeção de elétrons dos filmes de TiO_2 sensibilizados com antocianinas na banda de condução do semicondutor, através da técnica de espectroscopia de absorção transiente na escala de tempo de femtosegundos. Foi constatado que, apesar da antocianina injetar elétrons eficientemente na banda de condução do TiO_2 , a eficiência quântica da célula (IPCE) é de apenas 20%. Os motivos para este comportamento são apontados como decorrentes da agregação das moléculas de corante, recombinação de elétrons com o corante oxidado e recombinação de elétrons com a espécie I_3^- .

Em geral, as células solares DSSC que utilizam corantes naturais sofrem com os processos de recombinação de carga. No caso de recombinação dos elétrons injetados com o eletrólito, uma alternativa seria a aplicação de uma camada compacta de TiO_2 , chamada de *blocking layer*, antes da deposição do filme mesoporoso. Contudo, o processo de recombinação dos elétrons injetados com o próprio corante oxidado também é importante. Neste último caso, é preciso levar em conta a competição cinética entre as reações de recombinação e regeneração do corante, que são mais críticas com o uso de antocianinas em relação aos corantes de rutênio. No caso das antocianinas, o buraco está localizado bem próximo das nanopartículas de TiO_2 , facilitando a recombinação. Em um corante baseado em rutênio (o N719, por exemplo) o buraco está confinado no centro metálico, mais precisamente em um orbital d, o qual está relativamente desacoplado da superfície do semicondutor. Este processo de recombinação, nas

Tabela 1. Parâmetros fotoelétricos das células DSSC sensibilizadas pelos corantes naturais: comprimento de onda máximo absorvido ($\lambda_{\text{máx}}$), classe de corante, potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência de conversão de energia (η)

Corante natural	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Classe de corante	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA cm^{-2})	FF	η (%)
Mirtilo ^a	537	Antocianinas	$0,39 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,76$	$0,31 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,06$
Jabuticaba ^b	543	Antocianinas	$0,51 \pm 0,04$	$1,36 \pm 0,82$	$0,37 \pm 0,15$	$0,21 \pm 0,05$
Urucum ^a	427	Carotenóides	$0,56 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,58$	$0,43 \pm 0,17$	$0,26 \pm 0,02$
Beterraba crua ^c	543/476	Betalaínas	0,46	0,50	0,52	0,12
Beterraba cozida ^c	530	Betalaínas	0,56	0,67	0,60	0,23

Os subíndices indicam a quantidade de duplas que usou determinado corante na preparação das células DSSC: ^a duas duplas; ^b três duplas e ^c uma dupla.

antocianinas, torna-se mais expressivo sob irradiação intensa, o que leva a uma acumulação de elétrons injetados no filme de TiO₂ mesoporoso e ativação de um grande número de caminhos possíveis para recombinação de elétrons/buracos com o preenchimento dos estados mais elevados do semicondutor.³²

Em resumo, o experimento aqui descrito introduziu os alunos de Química a um aspecto muito importante da energia renovável, o uso da energia solar como fonte de eletricidade a partir da montagem simples de células solares sensibilizadas por corante. O uso de corantes naturais é muito interessante principalmente para laboratórios nos estados das regiões Norte e Nordeste do Brasil, pois os mesmos podem explorar suas frutas locais como extratos para extração de corantes. Essa prática foi muito bem recebida pelos alunos, os quais se mostraram totalmente interessados ao montar uma célula solar, cujo princípio de funcionamento se assemelha muito ao processo fotossintético, e que foi capaz de gerar corrente elétrica e diferença de potencial medidos por eles após a exposição à fonte de luz artificial ou mesmo sob a luz do Sol. Do ponto de vista didático e de Ensino da Química, essa prática permite a exploração de diversos conceitos básicos e conteúdos importantes, como ligação química em sólidos, espectroscopia UV-vis de compostos de coordenação, transporte iônico em meio polimérico, reações redox, catálise, propriedades dos semicondutores, propriedades dos nanomateriais (nesse caso o aumento da área superficial), processos de absorção de luz e transferência de elétrons no estado excitado, entre outros.

Para a fixação dos conceitos relacionados à prática, é recomendável que algumas questões sejam levantadas e respondidas em um relatório do experimento, como, por exemplo:

- Qual a importância da energia solar como fonte alternativa de energia?
- Descreva os processos cinéticos em uma célula solar de TiO₂/corante que acarretam na transformação de energia solar em eletricidade.

E, mais especificamente, conceitos importantes de Química podem ser abordados quando se discute a função de cada componente das células solares:

- Por que existe a necessidade de se utilizar corantes nas células solares DSSC? Quais as principais transições eletrônicas encontradas em corantes naturais e sintéticos?
- Qual é a função do óxido de titânio? Por que o TiO₂ é considerado um semicondutor do tipo *n*? Por que a fase anatase é a mais empregada na montagem de células solares? Faça uma representação dos níveis de energia das bandas de valência e condução deste semicondutor, combinando-os de maneira adequada com os potenciais de redução/oxidação dos corantes e do par redox do eletrólito polimérico.
- Por que é utilizada uma camada de platina no contra eletrodo?
- Descreva as reações de ácido-base de Lewis na formação do eletrólito polimérico baseado no poli(óxido de etileno).
- Quais são os fatores que podem influenciar em uma eventual baixa eficiência da célula solar de TiO₂/corante?
- Considerando as estruturas químicas dos corantes utilizados no experimento, por que o etanol foi o solvente utilizado para a extração destes corantes das respectivas fontes? Poderia ser substituído por outros solventes? Quais?

CONCLUSÃO

O experimento aqui descrito proporcionou aos alunos do último ano do curso de Química mergulhar no universo das energias renováveis através do preparo e montagem de células solares de TiO₂ sensibilizado por corante, uma tecnologia fotovoltaica emergente, capaz de transformar energia solar em eletricidade.

A prática é didaticamente interessante devido à sua conotação interdisciplinar, principalmente com ênfase em conceitos de Química Inorgânica e Físico-Química. Foi possível abordar questões como a interação luz-matéria através dos tipos de transição eletrônica que ocorre nos corantes biperidínicos de Ru(II) e nos corantes naturais e processos de transferência de elétrons entre o corante excitado e o filme de TiO₂. Foi possível também lembrar as diferenças entre materiais condutores, semicondutores e isolantes. Em relação ao eletrólito, além das reações de oxidação-redução que ocorrem entre os íons iodeto e triiodeto e nas interfaces dos eletrodos, conceitos básicos de acidez e basicidade de Lewis entre o polímero e o sal de lítio podem ser revistos.

Os corantes naturais foram usados nas células solares de TiO₂ devido à sua facilidade de preparação e o baixo custo, sendo uma boa alternativa para a substituição dos corantes de Ru(II) e de porfirinas, os quais possuem etapas de síntese e purificação complexas e dispendiosas. A pesquisa científica nesta área está bastante desenvolvida e constitui um tema de extrema relevância, uma vez que a cada dia novos trabalhos sobre corantes naturais aplicados em DSSC são publicados.

A Química presente nas células DSSC é vasta e a partir deste experimento foi possível abranger diversos conteúdos. O professor pode aprofundar aqueles que considerar prioritários e mais adequados para a turma em questão.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial aos alunos de graduação em Química da Unicamp que cursaram a disciplina QI-542 no primeiro semestre de 2014, os quais foram essenciais para a elaboração deste trabalho. Adicionalmente, G. G. Sonai e J. H. B. Nunes agradecem à Pró-Reitoria de Pós-Graduação (PRPG) pelas bolsas do Programa de Estágio Docente (PED) e à FAPESP e Capes pelas bolsas de Doutorado e Mestrado concedidas. M. A. Melo Jr. agradece à FAPESP pela bolsa de Pós-Doutorado concedida e A. F. Nogueira e J. D. Megiatto Jr. agradecem à FAPESP e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

1. Sawin, J. L.; Sverrisson, F.; *Renewables 2014: Global Status Report*, REN21 Secretariat: Paris, 2014.
2. Saga, T.; *NPG Asia Mater.* **2010**, *2*, 96.
3. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2012**, *20*, 12.
4. O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
5. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
6. Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4613.
7. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242.
8. Fakhruddin, A.; Jose, R.; Brown, T. M.; Fabregat-Santiago, F.; Bisquet, J.; *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3952.
9. Thomas, S.; Deepak, T. G.; Anjusree, G. S.; Arun, T. A.; Nair, S. V.; Nair, A. S.; *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4474.
10. Hara, K.; Arakawa, H. Em *Handbook of photovoltaic science and engineering*; Luque, A.; Hegedus, S., eds.; John Wiley & Sons: [S.I.], 2003.
11. Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841.
12. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.

13. Tachibana, Y.; Haque, S. A.; Mercer, I. P.; Durrant, J. R.; Klug, D. R.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1198.
14. Cahen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J. F.; Ries, I.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2053.
15. Nogueira, A. F.; Longo, C.; Paoli, M-A.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1455.
16. Nogueira, A. F.; Durrant, J. R.; Paoli, M-A.; *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 826.
17. Benedetti, J. E.; Gonçalves, A. D.; Formiga, A. L. B.; Paoli, M-A.; Li, X.; Durrant, J. R.; Nogueira, A. F.; *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1246.
18. Freitas, J. N.; Longo, C.; Nogueira, A. F.; Paoli, M-A.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1110.
19. Freitas, J. N.; Nogueira, A. F.; Paoli, M-A.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5279.
20. Fernando, J. M. R. C.; Senadeera, G. K. R.; *Current Science* **2008**, *95*, 663.
21. Patrocínio, A. O. T.; Iha, N. Y. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 574.
22. Hernandez-Martinez, A. R.; Estevez, M.; Vargas, S.; Quintanilla, F.; Rodriguez, R.; *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 5565.
23. Zhang, D.; Lanier, S. M.; Downing, J. A.; Avent, J. L.; Lum, J.; McHale, J. L.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *195*, 72.
24. Gómez-Ortíz, N. M.; Vázquez-Maldonado, I. A.; Pérez-Espadas, A. R.; Mena-Rejón, G. J.; Azamar-Barrios, J. A.; Oskam, G.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 40.
25. Gao, F.; Bard, A. J.; Kispert, L. D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, *130*, 49.
26. Smestad, G.; Grätzel, M.; *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 752.
27. Cardoso, W. S.; Longo, C.; Paoli, M-A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 345.
28. Wang, Z-S.; Kawauchi, H.; Kashima, T.; Arakawa, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1381.
29. Park, N. -G.; Lagemaat, J. van de; Frank, A. J.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989.
30. Wang, X.; Kafizas, A.; Li, X.; Moniz, S. J. A.; Reardon, P. J. T.; Tang, J.; Parkin, I. P.; Durrant, J. R.; *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10439.
31. <http://tredec.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/#about>, acessada em Junho 2015.
32. Calogero, G.; Di Marco, G.; Caramori, S.; Cazzanti, S.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1162.
33. Bridle, P.; Timberlake, C. F.; *Food Chem.* **1997**, *58*, 103.
34. Dugo, P.; Mondello, L.; Errante, G.; Zappia, G.; Dugo, G.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 3987.
35. Hug, H.; Bader, M.; Mair, P.; Glatzel, T.; *Appl. Energy* **2014**, *115*, 216.
36. Hao, S.; Wu, J.; Huang, Y.; Lin, J.; *Sol. Energy* **2006**, *80*, 209.
37. Terci, D. B. L.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 684.
38. Polo, A. S.; Iha, N. Y. M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1936.
39. Buraidah, M. H.; Teo, L. P.; Yusuf, S. N. F.; Noor, M. M.; Kufian, M. Z.; Careem, M. A.; Majid, S. R.; Taha, R. M.; Arof, A. K.; *Int. J. Photoenergy* (2011), doi: 10.1155/2011/273683.
40. Galoppini, E.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283.
41. Calogero, G.; Bartolotta, A.; Di Marco, G.; Di Carlo, A.; Bonaccorso, F. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3244.
42. Meng, S.; Ren, J.; Kaxiras, E.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3266.
43. Ludin, N. A.; Mahmoud, A. M. A.; Mohamad, A. B.; Kadhum, A. A. H.; Sopian, K.; Karim, N. S. A.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *31*, 386.
44. Cherepy, N. J.; Smestad, G. P.; Grätzel, M.; Zhang, J. Z.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *5647*, 9342.
45. Lee, J.; Rennaker, C.; Wrolstad, R. E.; *Food Chem.* **2008**, *110*, 782.