AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS SENSIBILIZADAS POR DIVERSOS CORANTES NATURAIS

Leonardo Ricardo Bernardes da Conceição

Tese de doutorado apresentada no Programa de Pós-graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor.

Orienador(a): Ana Lucia Ferreira de Barros

Rio de Janeiro,

Outubro 2023

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS SENSIBILIZADAS POR DIVERSOS CORANTES NATURAIS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Instrumentação e Óptica Aplicada, do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Leonardo Ricardo Bernardes da Conceição

Banca Examinadora:

Ana Lucia Ferreira de Barros

Assinado de forma digital por Ana Lucia Ferreira de Barros
Dados: 2023.11.19 10:53:16 -03'00'

Presidente: Profa. Ana Lucia Ferreira de Barros, D. Sc. (orientadora)

Documento assinado digitalmente
gov.br
LEANDRO MARQUES SAMYN
Data: 30/10/2023 17:23:09-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Leandro Samyn (CEFET/RJ)

Documento assinado digitalmente
gov.br
DIEGO BARRETO HADDAD
Data: 30/10/2023 11:45:51-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Diego Barreto Haddad, D.Sc. (CEFET/RJ)

Documento assinado digitalmente
gov.br
ALINE MEDINA DOS SANTOS
Data: 06/11/2023 08:00:34-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Aline Medina dos Santos (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente
gov.br
SANDRA DA SILVA PEDRO
Data: 30/10/2023 17:42:54-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Sandra da Silva Pedro (Membro Externo)

Rio de Janeiro,

Outubro, 2023

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central do CEFET/RJ

C744 Conceição, Leonardo Ricardo Bernardes da
Avaliação da eficiência de conversão de energia solar de células fotovoltaicas sensibilizadas por diversos corantes naturais / Leonardo Ricardo Bernardes da Conceição. — 2023.
xiii, 97f. + apêndice : il. color. , enc.

Tese (Doutorado) Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, 2023.
Bibliografia : f. 81-97
Orientadora: Ana Lucia Ferreira de Barros

1. Energia solar – Fontes alternativas. 2. Corantes. 3. Células solares. 4. Conversão de energia. I. Barros, Ana Lucia Ferreira de. (Orient.). II. Título.

CDD 621.47

Elaborada pela bibliotecária Tania Mello – CRB/7 nº 5507/04

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmãos, minha esposa e toda minha família que, com muito apoio e carinho, não mediram esforços para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, pelo amor, força e apoio incondicional, especialmente aos meus pais, Ivanethi e Ricardo, que sempre incentivaram meus estudos e contribuíram para a construção do meu caráter. Minha esposa Kelly, por todo carinho, apoio, paciência, me ouvindo e me ajudando nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos Felipe, Carlos e Carolina, por todo apreço, pelos constantes conselhos e ensinamentos durante toda minha jornada. Às minhas tias e tios, Marisa, Nanci, Ana Paula, Gilson e Jorge por todo apoio ao longo da minha vida. Aos meus primos e primas, Jéssica, Tainá e Gabriel que contribuíram com sua amizade. Gostaria de agradecer especialmente à minha avó Marli como pilar familiar e exemplo de determinação e luta para criação e educação de seus filhos e netos.

Aos meus professores e mestres reconheço a importância dos seus ensinamentos para o meu desenvolvimento pessoal e profissional. A todos meus amigos e colegas da UERJ, do CEFET/RJ e da Marinha do Brasil que de alguma forma fizeram parte dessa jornada e compartilharam comigo muitos momentos de amizade, descobertas, aprendizado e me deram ânimo para não desistir dos meus objetivos.

Em especial, toda gratidão pela assistência dada pela minha orientadora Dra. Ana Barros por todo incentivo, apoio, confiança e amizade ao longo desse tempo de convivência, que conseguiu me guiar no decorrer desse percurso com grande maestria, se demonstrou uma grande profissional, exemplo de determinação, seriedade e acima de tudo um grande ser humano, tenho muito orgulho de ter feito parte de sua equipe.

Também todo agradecimento ao pós-doutorando Suresh Babu pelo seu apoio e ensinamentos que foram de suma importância para o laboratório, aos amigos e alunos de doutorado Higor Cunha, Arcano Bragança, ao amigo e mestre Francisco Capuzo por ter me apresentado o laboratório, aos alunos da graduação Breno Ferreira e Felipe Macedo, aos demais alunos do Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA) e todos que participaram das pesquisas, pela colaboração e disposição no processo de obtenção de dados, por sempre me apoiarem, incentivarem e auxiliarem em diversos momentos, além da oportunidade de compartilhar conhecimento.

Todo agradecimento ao técnico Victor S. Ramos do Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NanoFAB) da UERJ e ao Prof. Hector Costa (CEFET/RJ) pela assistência e disponibilidade na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A CAPES pela bolsa de doutorado, aos órgãos de fomento: CEFET/RJ, CNPq, FINEP e a FAPERJ pelos recursos disponibilizados ao LaFEA através de projetos de minha orientadora na realização desse trabalho.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS SENSIBILIZADAS POR DIVERSOS CORANTES NATURAIS

O desenvolvimento industrial e o aumento populacional aumentaram significativamente o consumo de energia elétrica. Este crescimento do consumo vem ocasionando, ao longo dos anos, um desequilíbrio ambiental e poderá apresentar sérias consequências no futuro. Nesse ínterim, as células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) surgem como uma alternativa sustentável, não poluente, de síntese simples e com custo reduzido comparado com células solares à base de silício. Este trabalho aborda um estudo comparativo e a fabricação de DSSC's, utilizando pigmentos extraídos de duas frutas e duas flores distintas: atemoia (*Annona atemoya*), physalis (*Physalis peruviana*), astromélia (*Alstroemeria*) e alpínia (*Alpinia purpurata*). De maneira complementar foi realizada uma análise da remoção desses corantes com o uso de diferentes solventes: metanol, etanol, álcool isopropílico e água destilada.

As células foram preparadas usando TiO_2 como camada semicondutora e os corantes naturais extraídos das frutas *Annona atemoya* e *Physalis peruviana* e pétalas de flores de *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata* foram utilizados na construção da célula. Utilizando o método de *spin coating,* os filmes finos de TiO_2 foram revestidos em Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO) transparente. Em seguida, foi realizada uma caracterização estrutural através do Microscópio de Força Atômica (AFM), para verificação da estrutura morfológica do TiO_2 depositado no FTO. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi usado com o propósito de verificar as características microestruturais do revestimento. Para analisar os radicais de antocianina, foi aplicada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) no extrato dos corantes das frutas estudadas.

Para as análises eletroquímicas, foi utilizado um Multipotenciostato em conjunto com um Simulador Solar. Todas as células foram avaliadas quanto ao potencial de circuito aberto (V_{oc}), densidade de fotocorrente (J_{sc}), fator de preenchimento da curva (*FF*) e eficiência (η). Os resultados revelaram parâmetros promissores para as células com os corantes de atemoia, alpinia, astromélia e physalis que apresentaram, respectivamente, eficiência de conversão de energia de 2,15%, 1,74%, 0,65% e 0,34%. Neste trabalho foi possível verificar que a construção de células solares, a partir de corantes naturais, a um custo reduzido é uma alternativa de estudo promissora, sustentável e viável como alternativa às células tradicionais de silício.

Palavras-chaves: Corantes Naturais; células solares; conversão de energia.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE SOLAR ENERGY CONVERSION EFFICIENCY OF PHOTOVOLTAIC CELLS SENSITIZED BY VARIOUS NATURAL DYES

For the sake of industrial development and population growth, there is an unlimited consumption of electrical energy. This action has caused imbalances in the ecosystem over the years and will have serious consequences in the future. In the meantime, dye-sensitized solar cells (DSSC's) have emerged as a sustainable alternative, not generating polluting waste, in a simple way and at a reduced cost compared to silicon-based solar cells. This work addresses the innovative manufacturing of DSSC's, using pigments extracted for the first time from two different fruits and flowers: atemoia (*Annona atemoya*), physalis (*Physalis peruviana*). astromelia (*Alstroemeria*) and alpinia (*Alpinia purpurata*). To extract the natural coloring from the fruits studied, studies were carried out using the solvent-based method: methanol, ethanol, isopropyl alcohol and distilled water.

The cells were prepared using TiO_2 as a semiconductor layer and natural dyes extracted from fruits: *Annona atemoya* and *Physalis peruviana* and flower petals from: *Alstroemeria* and *Alpinia purpurata* were applied to construct the cell. Using the spin coating method, the TiO_2 thin films were placed on thin films coated with transparent Fluorine-doped Tin Oxide (FTO). Next, an Atomic Force Microscope (AFM) analysis was carried out in the structural characterization, to verify the morphological structure of the TiO_2 deposited in the thin film. The Scanning Electron Microscope (SEM) was used for the purpose of verifying the morphological characteristics. To analyze anthocyanin radicals, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique was applied to the extract of dyes from the fruits studied.

For electrochemical analyses, a multipotentials was used in conjunction with a Solar Simulator. All cells were evaluated for open circuit potential (Voc), photocurrent density (Jsc), curve filling factor (FF) and efficiency (η). The results revealed promising parameters for cells with atemoya, alpinia, astromelia and physalis dyes, which presented, respectively, energy conversion efficiency of 2.15%, 1.74%, 0.65% and 0.34%. In general, in this work it was possible to verify that the construction of solar cells from natural dyes at a reduced cost is a promising, sustainable and viable study alternative to traditional silicon cells.

Keywords: Natural Dyes; solar cells, energy conversion.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução....14

1.1. Motivação....16

Capítulo 2 - Gerações das Células Solares....18

2.1. Células Solares de 1ª Geração....19
2.2. Células Solares de 2ª Geração....20
2.3. Células Solares de 3ª Geração....21
2.4. Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais....22
2.4.1. Partes Integrantes das DSSC's....23
2.4.2. Princípio de Funcionamento das DSSC's....25
2.4.3. Relevância das DSSC's....27

Capítulo 3 - Procedimento Experimental....29

3.1. Método *Spin Coate*r....30
3.2. Preparação dos Corantes....32
3.3. Preparação do Anodo....34
3.4. Preparação do Catodo....36
3.5. Preparação do Eletrólito....36
3.6. Montagem das células....37

Capítulo 4 - Resultados e Discussões....39

4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica....40
4.1.1. Microscópio de Força Atômica (AFM)....40
4.1.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)....43
4.2. Caracterização Óptica....48
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....48
4.2.2. Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível (UV-Vis)....56
4.3. Caracterização Eletroquímica....59
4.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)....60
4.3.2. Curva Característica das DSSC's (J-V)....64
4.3.3. Curva Característica das DSSC's (P-V)....68

Capítulo 5 - Considerações finais e Trabalhos Futuros....78

Referências Bibliográficas....81

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cronograma do referencial histórico das células solares.....18
Figura 2 – Distribuição anual das eficiências de células solares por tipo de fabricação das células DSSC's [49].....19
Figura 3 - Painéis de Primeira Geração Instalados no CEFET/RJ- Campus Maracanã.....20
Figura 4 - Projeto arquitetônico utilizando células de segunda geração [46].....20
Figura 5 - Fluxograma das principais células de terceira geração.....21
Figura 6 - Esquema da construção de uma DSSC'S.....24
Figura 7 – Princípio de funcionamento das DSSC's. 26
Figura 8 - Crescimento de pesquisas relacionados às DSSC's ao longo dos anos (Indexado no Scopus). 28
Figura 9 - (a) Preparo do corante sensibilizador com seus respectivos solventes utilizando o misturador magnético; (b) Preparo do fotoanodo utilizando o *spin coater* e forno mufla e (c) Preparo do fotocatodo utilizando a banheira de ultrassom.....29
Figura 10 – Imagem e diagrama do circuito do *spin coater*.....30
Figura 11 – Diagrama de blocos do circuito do spin coater 31
Figura 12 – Frutas e flores utilizadas na construção das células: (a) *Annona atemoya*; (b) *Physalis peruviana*; (c) *Alstroemeria* e (d) *Alpinia purpurata*.....33
Figura 13 – Corantes de atemoia e physalis extraídos com seus respectivos solventes de: metanol, etanol, álcool isopropílico e água destilada, após suas filtragens. 34
Figura 14 – Substratos de vidro FTO de (2,5 x 2,5) cm revestidos por filme fino de TIO_2 finalizados após o annealing.....35
Figura 15– Annealing da amostra realizado no Forno Mufla 35
Figura 16 – Substratos de vidro FTO de (2,5 x 2,5) cm revestidos a base de platina. 36
Figura 17 – DSSC's finalizadas: (a) Atemoia com Metanol (A.M.), Atemoia com Etanol (A. E.), Atemoia com Água Destilada (A.A.D.), Atemoia com Álcool Isopropílico (A.A.I.), (b) Physalis com Metanol (P.M.), Physalis com Etanol (P.E.), Physalis com Água Destilada (P.A.D.), Physalis com Álcool Isopropílico (P.A.I.).....38
Figura 18 – Resumo das caracterizações experimentais realizadas neste trabalho 39
Figura 19 – (a) Sistema de caracterização morfológica (AFM); (b) Sistema de caracterização morfológica (MEV); (c) Sistema de caracterização óptica (FTIR) e (d)´ Sistema de caracterização eletroquímica.....40
Figura 20 – Fotografia do Microscópio de Força Atômica (AFM) do LaFEA.....41

Figura 21 - Descrição simplificada do processo de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica (AFM) 42
Figura 22 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 depositados através dos métodos (a) *doctor blade* e (b) *spin coater* 42
Figura 23 – Imagens tridimensionais da superfície dos catodos através da deposição de: (a) TiO_2 e (b) Platina. As cores frias indicam maior rugosidade e as cores quentes menor rugosidade 43
Figura 24 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Nanofab – UERJ utilizado para a análise estrutural dos eletrodos.....44
Figura 25 - Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.....44
Figura 26 – Imagem gerada no MEV do anodo de dupla camada de TiO_2 com ampliação de 2000x. 45
Figura 27 – Imagem gerada no MEV do anodo de dupla camada de TiO_2 com ampliação de 200.000x. 46
Figura 28 – Imagem gerada no MEV de uma amostra de um dos catodos feitos com a solução de platina de 2.000x 47
Figura 29 - Imagem gerada no MEV de uma amostra de um dos catodos feitos com a solução de platina de 100.000x.....47
Figura 30 - Imagem gerada no MEV de uma amostra d FTO de 100.000x 48
Figura 31 - Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do LaFEA 49
Figura 32 - Grupos funcionais observados na estrutura molecular da antocianina 50
Figura 33 - Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para as diferentes misturas de corantes de atemoia. 51
Figura 34 - Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para as diferentes6 misturas de corantes de physalis. 52
Figura 35 – Grupos funcionais encontrados na *Annona atemoya* e *Physalis peruviana*: (a) acetogeninas, (b) ácido oleanólico e (c) betulina 53
Figura 36 – Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para os corantes de: (a) *Alstroemeria* e (b) *Alpinia purpurata* 54
Figura 37 - Grupos funcionais encontrados na *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata*: (a) cianidina 3-glicosídeos e (b) piperina. 55
Figura 38 - Fotografia do espectrofotômetro que será utilizado nas análises de absorbância no UV-VIS do LaFEA.....57

Figura 39 - Itens principais para o funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS: (a) Fonte de luz; (b) Colimador; c) Prisma; d) Fenda seletora; (e) Cubeta contendo solução; (f) Detector e (g) Leitor.....58
Figura 40 - Absorção UV dos corantes de: (a) *Annona atemoya*; (b) *Physalis peruviana*; (c) *Alstroemeria* e (d) *Alpinia purpurata*.....58
Figura 41 - Multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar do LaFEA.....60
Figura 42 - Curvas representadas pelo eixo real da impedância (Z') x eixo imaginário da impedância (-Z'') dos corantes de atemoia: (a) Água destilada; (b) Álcool Isopropílico; (c) Etanol e (d) Metanol.....62
Figura 43 - Curvas representadas pelo eixo real da impedância (Z') x eixo imaginário da impedância (-Z'') dos corantes de physalis: (a) Água destilada; (b) Álcool Isopropílico; (c) Etanol e (d) Metanol.....62
Figura 44 - Curvas de Impedância dos corantes de: (a) *Alpinia purpurata*; (b) *Alstroemeria*; (c) *Annona atemoya* e (d) *Physalis peruviana*.....63
Figura 45 - Circuito equivalente correspondente as DSSC's.....64
Figura 46 - Comportamento de uma curva J-V ideal.....64
Figura 47 - Curvas J-V do corante de *Annona atemoya*.....66
Figura 48 - Curvas J-V do corante de *Phisalis peruviana*.....66
Figura 49 - Curvas J-V dos melhores corantes utilizados com solvente de metanol.....67
Figura 50 - Representação da potência máxima ideal gerada na célula em função de sua tensão [89].....69
Figura 51 - Curvas de Potência dos corantes de *Annona atemoya*.....70
Figura 52 - Curvas de Potência dos corantes de *Physalis peruviana*.....70
Figura 53 - Curvas de Potência dos corantes de feitos com solvente de metanol.....71
Figura 54 - Curvas J-V do corante de *Physalis peruviana* e *Annona atemoya*.....72
Figura 54 - Curvas J-V do corante de *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata*.....73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados para construção e medição do *spin coater*.....31

Tabela 2 - Tipos de espectrofotometrias e relativos comprimentos de onda.....57

Tabela 3 - Valores de cada elemento do circuito equivalente da Fig. 38 com seus respectivos erros associados.....63

Tabela 4 - Comparação dos parâmetros fotoeletroquímicos encontrado nas DSSC's realizadas neste trabalho.....71

Tabela 5 - Comparação dos parâmetros fotoeletroquímicos encontrado nas DSSC's realizadas no LaFEA.....74

Tabela 6 - Parâmetros fotovoltaicos de diversos corantes naturais sensibilizados.....75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM *Atomic Force Microscope*

DSSC'S *Dye-Sensitized Solar Cells*

FF Fill factor

FTIR *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

FTO Óxido De Estanho Dopado Com Flúor

LaFEA Laboratorio de Física Experimental E Aplicada

MEV Microscópio Eletrônico De Varredura

P_{inc} Potência De Incidência

P_{max} Potência Máxima

Pt Platina

PWM *Pulse Width Modulation*

RPM Rotações Por Minuto

Si Silício

UV-Vis *UV Visible Spectrophotometer*

Capítulo 1 – Introdução

Um dos principais desafios enfrentados pelas nações ao redor do mundo é a crise energética. Pesquisadores de todo o mundo estão tentando descobrir novos recursos que possam contribuir para reduzir a escassez de energia e, ao mesmo tempo, manter o ambiente limpo. A busca incessante por recursos energéticos renováveis visa oferecer uma alternativa às fontes convencionais que estão esgotando exponencialmente os recursos naturais da Terra e podem produzir subprodutos nocivos à saúde e ao meio ambiente [1].

Pesquisas recentes em energia indicam que as reservas mundiais de combustíveis fósseis, além de não acompanharem a crescente demanda mundial, serão insuficientes nas próximas décadas. Além disso, esse tipo de energia está sempre associado a problemas ambientais, tais como o aquecimento global, o aumento da poluição, chuva ácida e a destruição da camada de ozônio [2,3]. Assim, torna-se essencial estudar e desenvolver tecnologias que permitam gerar energia a partir de fontes renováveis que possibilitem uma redução na concentração de poluentes no meio ambiente. Nessa circunstância, a energia solar fotovoltaica tem recebido grande atenção nas últimas décadas devido, em parte, à sua natureza sustentável.

A geração de energia renovável, diferentemente das fontes tradicionais, é inesgotável e reduz as consequências ocasionadas pela poluição. Seu efeito no meio ambiente é tão positivo que o consumo do dobro de energia limpa, considerando-se a atual demanda, até 2030 poderia proporcionar uma redução de aproximadamente 50% de emissões de gases de efeito estufa, evitando problemas climáticos catastróficos. Além do impacto ambiental gerado pela produção de energia baseada em combustíveis fósseis, a questão social também pode ser destacada. A falta de opções de recursos energéticos pode resultar em uma economia menos próspera e no aumento da inflação, o que, por sua vez, pode levar à instabilidade de um estado [4, 5].

Cerca de 1 bilhão de pessoas, quase 14% da população mundial, vivem sem eletricidade. A maior parte dessa população está na África e na Ásia e a maioria deles residem em áreas rurais [6]. Essa falta de energia elétrica pode ser mitigada pelo uso de fontes renováveis. Dentre as fontes de energia renovável, a energia solar fotovoltaica apresenta benefícios no que diz respeito a outras fontes de energia renovável, como eólicas, hidrelétricas e biomassa. Em se tratando da matriz energética brasileira, a energia solar corresponde a 0,05% do consumo energético brasileiro, ou seja, ainda há um longo caminho para que essa fonte se estabeleça na matriz energética nacional e possa ser oferecida a valores mais acessíveis, possibilitando assim a sua implementação em uma escala maior [7,8].

A procura cada vez maior no fornecimento de energia acelerou o esgotamento dos combustíveis fósseis. Esse esgotamento iminente estimulou o avanço das tecnologias de energia renovável. Por exemplo, a União Europeia (UE) acordou uma meta segundo a qual, até 2030, as energias renováveis deverão representar pelo menos 27% do consumo final de energia da UE [9]. Por sua vez, os Estados Unidos investiram mais de 90 mil milhões de dólares no desenvolvimento de energia limpa através da Lei de Recuperação [10].

Atualmente, o principal componente utilizado na fabricação das células solares é o Silício (Si), disponível com grande abundância na natureza e com uma eficiência energética de aproximadamente 20%. Entretanto, alguns fatores que prejudicam a utilização das células solares a base de silício é seu alto custo de aquisição e sua complexa técnica de fabricação [11]. Uma alternativa às células de silício são as células solares sensibilizadas por corantes naturais chamadas de *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC's) [12].

Entre todas as tecnologias de energia renovável, a fotovoltaica é particularmente atrativa pela conversão direta da luz solar em energia elétrica de alta qualidade. No entanto, as células solares existentes à base de silício estão restritas ao mercado fotovoltaico devido aos seus elevados custos de produção e ambientais. Em comparação com as células solares de silício convencionais, as células solares sensibilizadas por corante são conhecidas como dispositivos fotovoltaicos de baixo custo por utilizarem materiais baratos e possuírem um processo de fabricação simples [13, 14, 15]. Outra vantagem das DSSC's consiste em possuírem materiais mais leves, o que facilita bastante sua instalação. Verifica-se que tais células podem ser aplicadas não apenas em localidades remotas, como também no perímetro urbano, consistindo, portanto, numa fonte de energia renovável, mais barata e de fácil acesso [16].

Corantes naturais ou sintéticos podem ser usados como sensibilizadores em células DSSC. Os corantes sintéticos, como os corantes baseados em rutênio por exemplo, podem produzir alta eficiência, mas têm propriedades cancerígenas e são prejudiciais ao meio ambiente. Portanto, os corantes naturais possuem vantagens por serem baratos e mais seguros para o meio ambiente. Os corantes naturais podem ser agrupados, de acordo com sua estrutura comum e sua base Biosintética, em quatro grupos principais: flavonoides, cujo principal subgrupo são as antocianinas, betalaínas, clorofilas e carotenoides, todos com histórico de utilização como sensibilizantes. Os sensibilizadores de corante devem ter grupos carboxila e hidroxila para se ligarem a um semicondutor adequado que apresente absorbância máxima nas regiões de luz visível a infravermelha e não seja facilmente degradado [17].

1.1. Motivação

A energia solar fotovoltaica é resultante de muitas pesquisas ligadas à conservação ambiental e meios de produzir energia sem depender de combustíveis fósseis, colaborando para a redução de gases poluentes [18]. Os impactos negativos direcionados ao meio ambiente estão sendo mitigados por um novo mercado de energia limpa. Apesar disso, para aderir à energia fotovoltaica é necessário um investimento de valor alto inicialmente, fato que torna essa tecnologia sustentável pouco popular e restrita a um pequeno percentual de consumidores.

A principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho consistiu em produzir energia sustentável com um custo razoável para estimular o consumo da população em geral. Nos últimos anos, corantes naturais extraídos de plantas têm sido empregados como fotossensibilizadores eficientes em DSSC's. Seguindo essa tendência, este trabalho teve como motivação realizar o estudo de novos corantes, buscando uma alternativa sustentável e eficiente para a geração de energia elétrica e, de maneira simultânea, investigar o melhor tipo de solvente para extração dos corantes orgânicos como sensibilizadores naturais. A produção das células e os dados coletados foram desenvolvidos no Laboratório de Física Experimental e Aplicada (LaFEA).

Recentemente, uma variedade de pigmentos naturais, incluindo antocianinas, betalaínas, clorofilas e carotenoide, têm sido empregados com sucesso como fotossensibilizadores na produção de DSSC's. Como exemplo, DSSC's que utilizaram extratos de cabaças de hera (*Coccinia grandis*) e flores de frangipani vermelha (*Plumeria rubra*) alcançaram taxas de eficiência de 0,08% e 0,30%, respectivamente, de acordo com o estudo realizado por Shanmugam et al. [19]. Além disso, os DSSC's foram preparados utilizando extratos corantes de flores de flamboaiã e folhas de mamão como fotossensibilizadores. O extrato de antocianina das flores de flamboaiã e o extrato de clorofila das folhas de mamão conduziram as DSSC's a eficiências de conversão solar de 0,20% cada uma. Quando os dois extratos foram combinados, a eficiência de conversão foi para 0,27%, sendo que a mistura de corantes se destaca como a mais eficaz [20]. DSSC's que incorporaram extratos de limão (Citrus limon) com eficiência de 0,03% [21]. Quanto ao emprego de corantes extraídos de cerejas, amoras, mirtilos, framboesas e morangos como sensibilizantes em DSSC's, resultaram em eficiências de 0,21%, 0,69%, 0,21%, 0,20% e 0,14%, respectivamente [22]. Outros corantes naturais relatados como sensibilizadores para DSSC's incluem o suco de laranja vermelha siciliana (*Citrus Sinensis*); extrato roxo de cascas de berinjela (*Solanum melongena*) [23]; folha de romã e amoreira [24]; Fruta Siahkooti [25]; fruto de *Melastoma malabathricum* [26]; flores de buganvílias; nabo vermelho; e o suco de fruta de figo roxo da Sicília [27]. Pesquisas revelaram que DSSC's construídos com extratos

de Nerium Oleander (vermelho-rosa), Bougainvillea (rosa escura) e Hibiscus (vermelho) obtiveram eficiências de conversão de 0,06%, 0,05% e 0,19%, respectivamente [28].

Nesta tese foi realizada a construção de oito DSSC's com corantes extraídos das cascas de *physalis* e *atemoia* e com quatro diferentes tipos de solventes (metanol, etanol, álcool isopropílico e água destilada) para cada fruta, identificando as moléculas pertencentes ao grupo funcional da estrutura antocianina base, pigmentos vegetais responsáveis por uma grande variedade de cores observadas em flores, frutos, algumas folhas, caules e raízes de plantas. Esse estudo foi desenvolvido com o propósito de verificar o grau de eficiência contido na pigmentação dos corantes destas frutas, além de investigar o processo químico envolvido na produção da energia.

O critério de escolha para utilizar essas amostras, foi a necessidade de catalogar extratos de frutas e flores que ainda não foram empregados em DSSC's. Para chegarmos a uma conclusão fundamentada, uma ampla pesquisa bibliográfica foi implementada nesse campo de estudo, na qual tem gerado um significativo avanço ao longo dos anos, o que dificulta a obtenção de novos fotosensibilizadores. Também, consideramos a facilidade de acesso a tais extratos de frutas e flores, os quais podem ser facilmente encontrados em estabelecimentos como floriculturas, mercados e hortifruti. Adicionalmente, outra razão que motivou a escolha desses extratos foi a análise da coloração, as antocianinas geralmente apresentam cores intensas que variam de laranja a roxo, amarelo e vermelho, entre outras. Por fim, após a coleta dos extratos das amostras, uma prévia análise é realizada para verificar, através de espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier, a presença de picos de transmitância que indicam a presença de radicais de antocianina. Além disso, convém destacar que o resultado da análise mediante FTIR de pétalas de flores de açafrão e bromélia, assim como das cascas de frutas de lichia e pitaya, não apresentaram resultados satisfatórios para a continuidade do estudo.

A partir de estudos realizados dos corantes de *Annona atemoya* e *Physalis peruviana*, foram obtidas eficiências de 2,15% e 0,34%, respectivamente, utilizando-se solvente à base de metanol. Estes resultados são promissores quando comparados aos corantes DSSC's estudados em diversas bibliografias [29, 30, 31, 32, 33]. A presente pesquisa também desenvolveu corantes naturais extraídos das flores de *Alpinia purpurata* e *Alstroemeria*, ricos em antocianinas e com alta capacidade de absorver a luz solar. Vale destacar que essas flores são abundantemente encontradas na natureza, ao contrário de corantes inorgânicos comerciais, como o rutênio (Ru), que, além de não ser ecologicamente amigável, também apresenta um custo elevado [34,35]. Os corantes de *Alpinia purpurata* e *Alstroemeria* apresentaram eficiências de 0,65% e 1,74% utilizando solvente de metanol, deste modo, destacando a eficácia e o melhor resultado do corante de *Annona atemoya.*

Capítulo 2 - Gerações das Células Solares

A história das células solares remonta a quase cinco décadas. Os avanços feitos na tecnologia de células solares levaram à formação de muitas gerações de Células Solares. Para alcançar as células solares existentes hoje, muitos avanços na tecnologia de fabricação ocorreram nos últimos anos. Na Figura 1 pode-se ver um resumo cronológico dos principais acontecimentos dessa evolução.

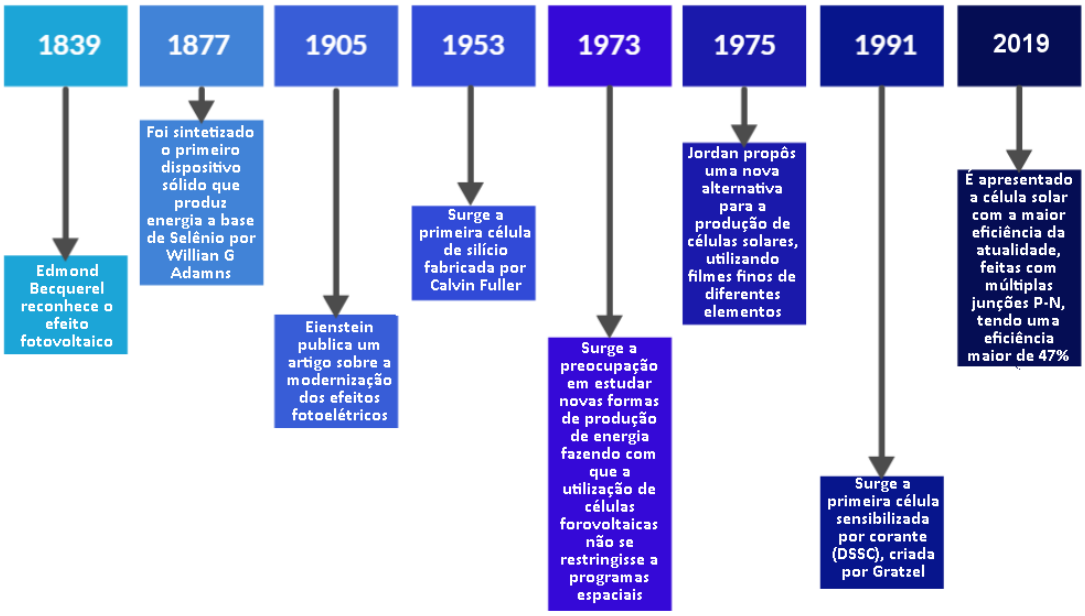


Figura 1 – Cronograma do referencial histórico das células solares.

A Figura 2 realizada pelo laboratório Norte-Americano - *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), mostra o desenvolvimento por anos das eficiências de todos os tipos de células solares feitas por diversas empresas desde 1975 até os dias de hoje. No gráfico pode-se ver as células separadas em quatro grandes categorias: células de múltiplas junções, células de silício, células de filmes finos e células emergentes, onde se encontram categorizadas as DSSC's.

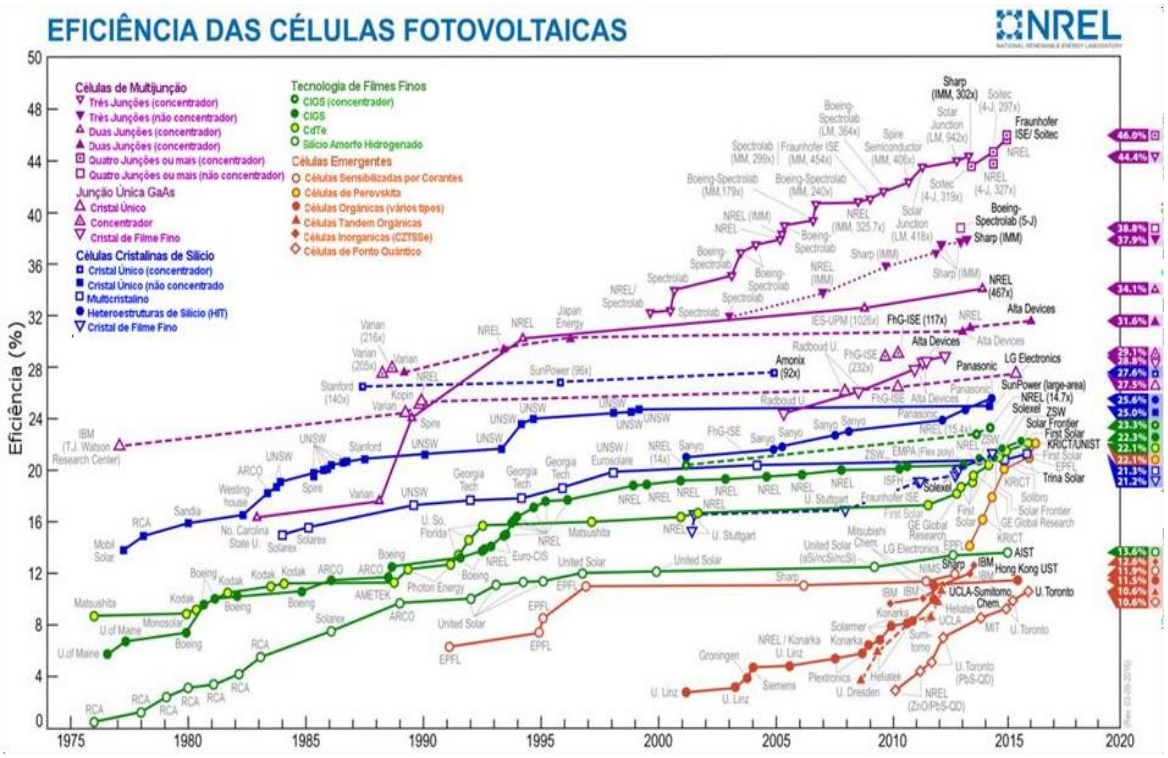


Figura 2 – Distribuição anual das eficiências de células solares por tipo de fabricação das células DSSC's [36].

2.1. Células Solares de 1ª Geração

As Células Solares de primeira geração compreendem células solares de silício mono e policristalino. Elas foram descobertas pela primeira vez em 1954, quando os Laboratórios Bell anunciaram a invenção de células solares de silício com uma eficiência de 8%, que foram consideradas as células solares mais eficientes da época [37]. Porém, as células solares de primeira geração têm algumas limitações. Elas são parcialmente rígidas e frágeis, o que as torna menos apropriadas para aplicações em superfícies curvas ou flexíveis.

Além do mais, o processo de fabricação de silício de alta pureza é bastante intensivo em energia, o que eleva os custos de produção e pode ter impactos ambientais negativos [38]. Isso inspirou a busca por materiais alternativos que fossem econômicos e possuíssem as excelentes propriedades do silício. Na Figura 3 nota-se um exemplo de painéis solares de silício instalados no Bloco E do CEFET/RJ.



Figura 3 - Painéis de Primeira Geração Instalados no CEFET/RJ- Campus Maracanã.

As células solares de silício monocristalino e policristalino são feitas por um único material semicondutor, o silício, e são desenvolvidas através do corte de lingotes de silício monocristalino [39].

2.2. Células Solares de 2ª Geração

As células solares de segunda geração são um tipo de células solares que se diferenciam das células solares de primeira geração em termos de processos de fabricação e materiais. Elas também são conhecidas como células solares de filme fino, e são feitas de materiais semicondutores finos depositados em substratos como vidro, plástico ou metais. Na Figura 4 é possível verificar a flexibilidade das células de filme fino.

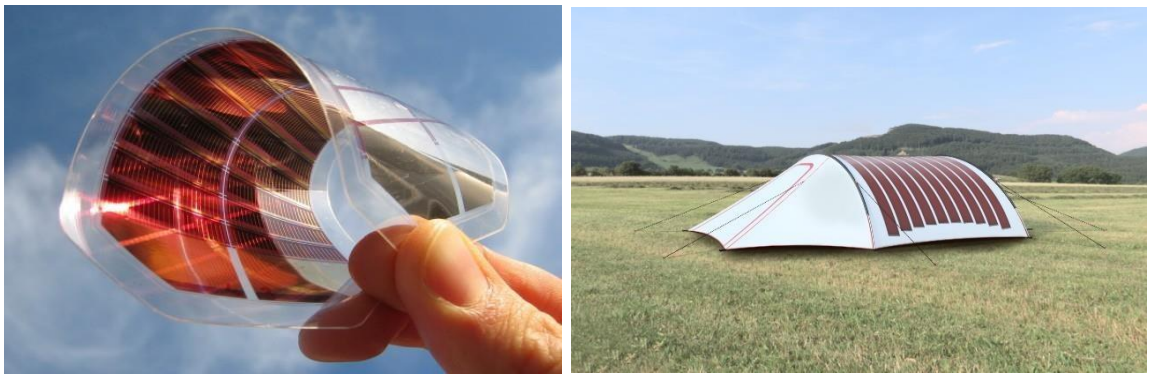


Figura 4 - Projeto arquitetônico utilizando células de segunda geração [40].

As células solares de segunda geração têm potencial para serem usadas em aplicações que exigem flexibilidade e portabilidade, como em dispositivos portáteis, eletrônicos vestíveis e dispositivos de energia solar integrados em materiais de construção. Embora os materiais pertencentes às Células Solares de segunda geração apresentassem boa relação custo-benefício, eles apresentavam desvantagens significativas de toxicidade, instabilidade e baixa eficiência, e ainda estão em fase de desenvolvimento e aprimoramento [41].

Diversas tecnologias de células solares de segunda geração estão disponíveis, abrangendo células solares de filmes finos de silício amorfo, células solares de seleneto de cobre índio, células solares de filmes finos de dissulfeto de cobre e índio, células solares de sulfeto de cádmio, células solares de telureto de cádmio e células solares de múltiplas junções.

2.3. Células Solares de 3ª Geração

As tecnologias de células solares de terceira geração compreendem um conjunto de tecnologias fotovoltaicas que visam superar as limitações das células solares de gerações anteriores, como a eficiência relativamente baixa, o custo de produção elevado e a dependência de materiais escassos. Essas inovações têm o potencial de aprimorar a eficácia na conversão de energia solar em eletricidade, tornando a energia solar ainda mais atraente como fonte renovável de energia. Dentre todos os tipos de células contidas nas células de terceira geração, destacam-se os presentes na Figura 5.

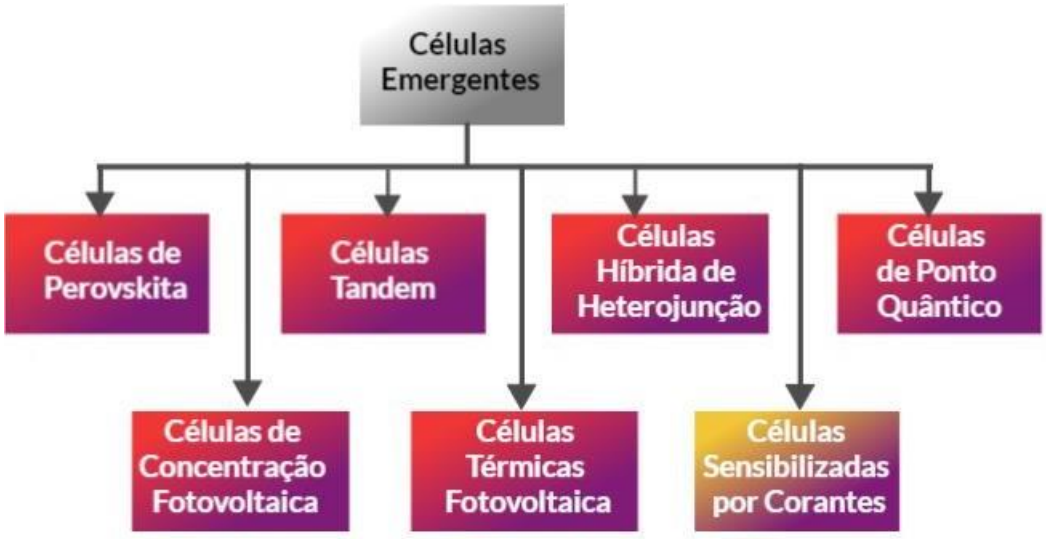


Figura 5 - Fluxograma das principais células de terceira geração.

É importante ressaltar, no entanto, que muitas dessas tecnologias ainda se encontram em estágios iniciais de pesquisa e desenvolvimento. Além disso, há desafios associados à produção em grande escala, estabilidade e custos que precisam ser superados para tornar as células solares de terceira geração competitivas no mercado solar. A progressão contínua nesse campo é essencial para aprimorar a eficiência e aumentar a acessibilidade da energia solar no futuro. É relevante lembrar que o setor das células solares de terceira geração é dinâmico, com constantes pesquisas em novas tecnologias e abordagens [42]. À medida que novos avanços ocorrem, novas tecnologias podem surgir e outras podem ganhar destaque.

2.4. Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais

As DSSC's, também conhecidas como células Grätzel em homenagem ao seu inventor Michael Grätzel, são uma tecnologia inovadora que fazem parte da categoria de células solares de terceira geração que representam uma alternativa promissora às células solares tradicionais, também são dispositivos atraentes para conversão de energia solar em elétrica devido ao seu baixo custo. Elas são baseadas na sensibilização de um semicondutor de banda larga que consiste em um filme nanoporoso com uma grande área de superfície.

As DSSC's foram criadas em 1991 pelo químico suíço Michael Gratzel, um pioneiro nesse segmento que originou novas oportunidades no campo das células fotovoltaicas e surgiram da necessidade de investigar novas tecnologias ecologicamente corretas e com um valor acessível, possibilitando sua implementação [43]. As DSSC's possuem um grande potencial para a geração de energia limpa, em razão de ser um processo biológico não tóxico, biodegradável, sustentável e com a utilização de equipamentos de fácil manuseio.

Ao contrário das células de silício, as DSSC's operam com base em um princípio de absorção de corantes orgânicos sensibilizadores. Esta abordagem única permite que os DSSC's sejam transparentes ou semitransparentes, tornando-os ideais para aplicações de integração em edifícios, como janelas e fachadas. O corante, localizado na superfície do filme, cumpre o importante papel de absorver luz e injetar elétrons na banda de condução do semicondutor. Essas células solares representam uma abordagem inovadora para a conversão de energia solar em eletricidade e têm várias características distintas [44].

A vida útil de uma DSSC'S depende de vários fatores, como a qualidade dos materiais utilizados na fabricação, as condições de armazenamento e operação, e o uso pretendido. Alguns fabricantes afirmam que suas DSSC's podem durar até 20 anos ou mais, desde que sejam mantidas em boas condições e não sejam expostas a condições ambientais extremas. É importante ressaltar que a DSSC's é uma tecnologia relativamente nova e ainda está em

constante evolução, então as expectativas de vida útil podem aumentar com o avanço da tecnologia.

Diante disso, as DSSC's possuem vantagens notáveis, incluindo transparência arquitetônica, potencial para baixos custos de produção e flexibilidade de *design*. No entanto, enfrentam desafios, como a eficiência relativamente baixa em comparação com outras tecnologias, limitações de aplicação e estabilidade limitada a longo prazo. Em comparação com outros tipos de células solares, as DSSC's tendem a ser menos resistentes às condições ambientais adversas. A degradação do corante sensibilizador, a corrosão dos eletrodos e a decomposição do eletrólito são fatores que podem reduzir a vida útil e a eficiência das DSSC's. Isso torna necessário um controle rigoroso das condições ambientais nas quais essas células solares são implantadas. Essas características dos DSSC's são uma opção promissora para aplicações específicas, mas também indicam a necessidade contínua de pesquisa e desenvolvimento para maximizar seu potencial na geração de energia solar.

2.4.1. Partes Integrantes das DSSC's

As células solares sensibilizadas por corante representam uma categoria inovadora de células solares que tem ganhado destaque na busca por tecnologias eficazes de conversão de energia solar em eletricidade. Essas células solares são compostas por diversas partes integrantes que desempenham papéis essenciais em seu funcionamento. A compreensão detalhada dessas partes e de como elas interagem é fundamental para avaliar o desempenho e o potencial das DSSC's como uma alternativa eficaz e sustentável na geração de energia a partir da luz solar. Nesta análise, exploraremos as principais partes integrantes das DSSC's e seu papel no processo de conversão de energia solar em eletricidade.

As características apresentadas pela Figura 6 mostram que a composição das células solares sensibilizadas por corante consiste no uso de apenas cinco partes integrante como: o substrato de vidro FTO, o corante fotossensibilizador, o óxido semicondutor de titânio (TiO_2), o eletrólito, o fotocatodo de platina e o substrato de vidro. Cada uma dessas partes desempenha um papel fundamental na absorção de luz solar, geração de elétrons e transporte

de cargas, tornando as DSSC's uma tecnologia promissora na conversão de energia solar em eletricidade, tendo suas respectivas funções:

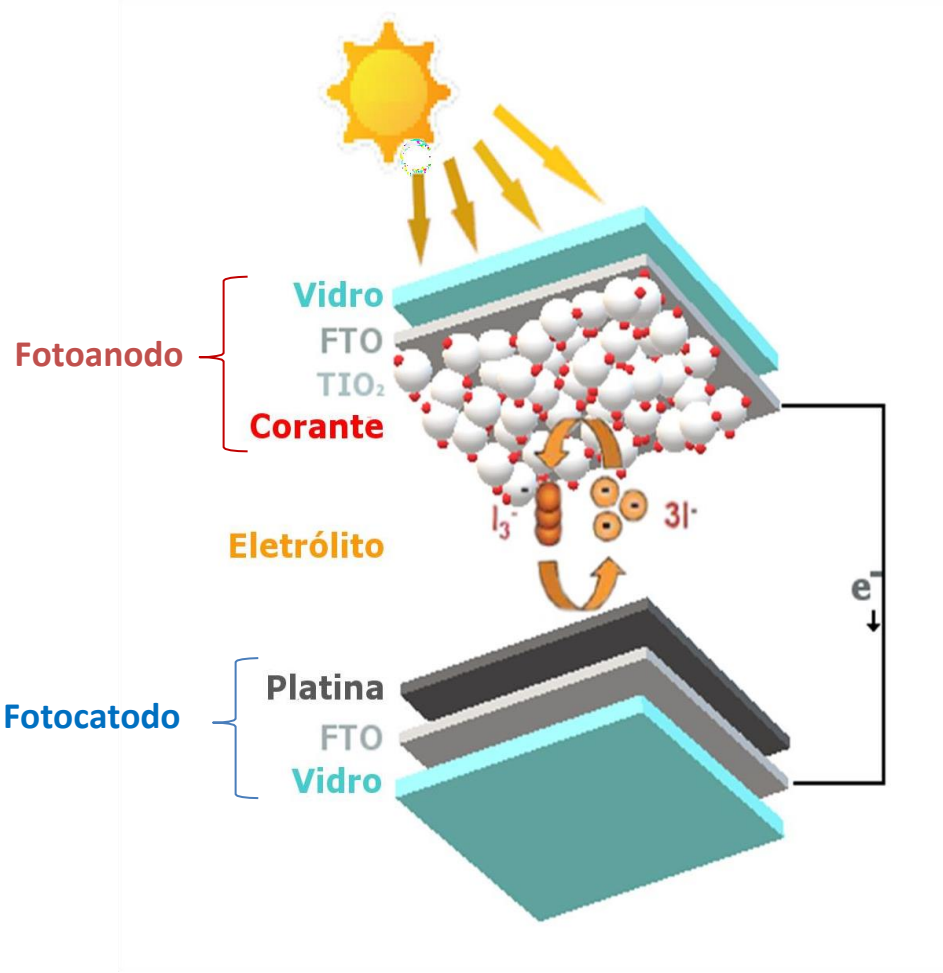


Figura 6 - Esquema da construção de uma DSSC'S.

1. Escolhido para realização da pesquisa foi o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), pois quando comparado ao óxido de estanho dopado com índio (ITO), eletrodo utilizado anteriormente em pesquisas de construção de DSSC's do LaFEA [44], o FTO apresenta vantagens como melhor condutividade, menor custo e alta disponibilidade de matéria-prima [45].

2. É a camada responsável pelo transporte de elétrons do corante até o substrato condutor transparente e, também, permite um aumento de absorção de radiação pelo corante. Diferentes óxidos podem ser utilizados como semicondutor como por exemplo: SnO_2, CuO, ZnO, entre outros, sendo o TIO_2 o óxido semicondutor mais utilizado pela literatura [46].

3. Os corantes de *Annona atemoya, Physalis peruviana*, Alstroemeria e *Alpinia purpurata* foram depositados na superfície do TIO_2, sob iluminação, o corante absorve luz e no estado excitado é capaz de transferir elétrons para a banda de condução do TiO_2. Com o propósito de aperfeiçoar o efeito de conversão das DSSC's, o corante sensibilizador tem a função de absorver fótons em toda a região visível do espectro [47].

4. O eletrólito, com reações de oxidação-redução (redox), é responsável por ser o portador de carga interno entre os eletrodos em um DSSC'S. A função do redox é transferir elétrons do contra eletrodo para os corantes oxidados, sendo uma reação fundamental no circuito eletroquímico [48]. Ele facilita o transporte de cargas dentro da célula, permitindo a geração de corrente elétrica quando a luz solar incide. Além disso, o eletrólito regenera o corante sensibilizador, essencial para continuar a absorver luz e gerar eletricidade. Também suporta a condução iônica, movendo íons para manter o circuito elétrico completo. A escolha do tipo de eletrólito afeta diretamente o desempenho e a estabilidade da célula solar.

5. O fotocatodo também é constituído pelo substrato de vidro recoberto com FTO e tem função de receber elétrons por processos difusionais [49]. Ele também atua como um coletor de elétrons, recebendo elétrons excitados do corante sensibilizador e recebendo pelo circuito externo. O catodo também facilita a ocorrência de redução, onde os elétrons são combinados com íons redutores do eletrólito. Estudos realizados anteriormente no LaFEA constataram que os melhores resultados foram obtidos com o uso da platina que o grafite, gerando uma alta atividade catalítica e alta condutividade elétrica [50].

2.4.2. Princípio de Funcionamento das DSSC's

O desenvolvimento de uma célula sensibilizada por corante é fundamentado nas interações eletroquímicas dos componentes. O fotoanodo, constituído de componente semicondutor, basicamente absorve radiação ultravioleta, quando mergulhado no corante permite a absorção da luz visível, servindo como sensibilizador das DSSC's [51]. Uma ilustração do princípio de funcionamento pode ser vista na Figura 7.

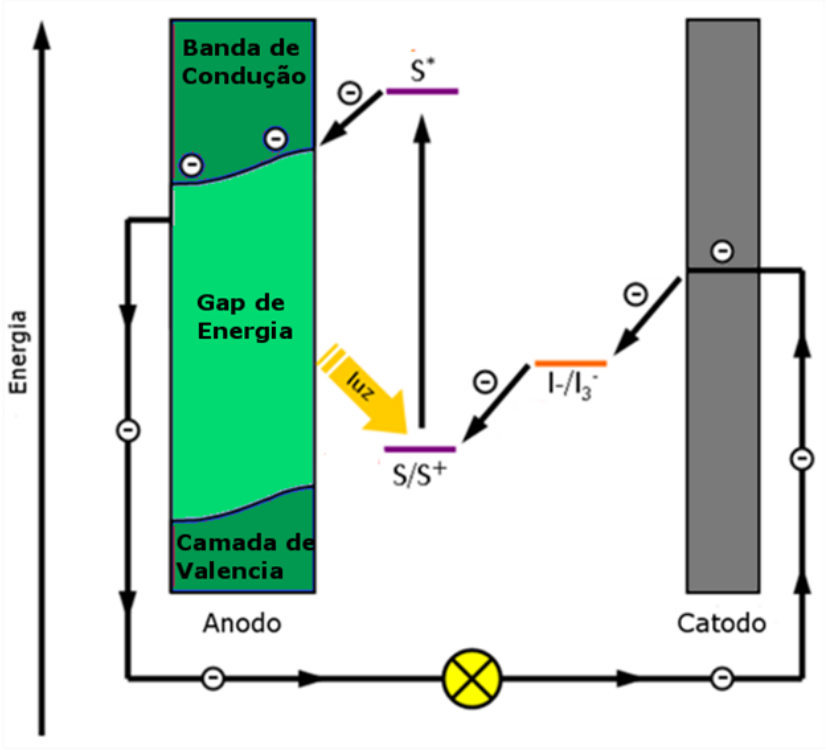


Figura 7 – Princípio de funcionamento das DSSC's.

Na Figura 7, pode-se notar que no momento em que a luz incide na célula. Inicialmente as moléculas de corante presentes no semicondutor estão em seu estado molecular fundamental mais baixo, estado conhecido como LUMO (S). Quando há incidência de fótons na célula, o material anódico semicondutor que anteriormente estava no mesmo nível de energia que o corante, próximo a banda de valência, tem suas moléculas excitadas desse estado (LUMO), para um estado de energia mais alto, conhecido como HOMO (S*). Com isso, as moléculas de corante possuem carga mais elevada, superando o *bandgap* do semicondutor, fazendo com que os elétrons sejam injetados na banda de condução.

Os elétrons serão injetados do corante no semicondutor, caso a energia do nível LUMO seja maior que a da banda de condução do óxido, partindo, assim, o *bandgap* (diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) do material semicondutor. O oxido semicondutor executa o transporte por difusão até o circuito externo, ena medida em que este encontra-se selado, as cargas voltam ao dispositivo, alcançando o contra eletrodo. A Equação (3) demonstra parte desta técnica.

$$S \rightarrow S^{*} \tag{3}$$

As moléculas de corante excitadas (S^*) são oxidadas, conforme a Equação (4), e os elétrons são colocados na banda de condução do semicondutor, formando a passagem até o catodo. Desse modo, os elétrons são capazes de se deslocar livremente.

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- \tag{4}$$

Os elétrons são injetados no coletor de corrente do fotoanodo por meio das técnicas de difusão. Mais uma vez o corante oxidado (S^+) é recuperado por doação de elétrons do iodeto no eletrólito, segundo a Equação (5).

$$S^+ + \frac{3}{2} I^- \longrightarrow S + \frac{1}{2} I_3^- \tag{5}$$

No método de troca, o iodeto é regenerado pela redução do tri-iodeto no fotocatodo, de acordo com a Equação (6).

$$\frac{1}{2} I_3^- + e^- \longrightarrow \frac{3}{2} I^- \tag{6}$$

Os elétrons são em seguida injetados no óxido semicondutor, e um par redox englobado no eletrólito gera a diminuição do corante oxidado, sendo regenerado no catodo [58].

2.4.3. Relevância das DSSC's

As Células Solares Sensibilizadas por Corantes ou DSSC's, representam uma área de pesquisa em constante crescimento no campo da energia solar. Ao longo das décadas, essas células têm sido objeto de intenso estudo e desenvolvimento por parte da comunidade acadêmica. O objetivo dessas pesquisas é aprimorar a eficiência, a durabilidade e as especificidades dos DSSC's, tornando-se uma alternativa viável e sustentável às tecnologias tradicionais de células solares.

Um dos principais focos das pesquisas sobre DSSC's tem sido o aumento da eficiência. Pesquisadores exploraram diferentes estratégias para melhorar a conversão de energia solar em eletricidade. Isso envolve o desenvolvimento de novos materiais sensibilizadores, otimização da estrutura das células e aprimoramento dos processos de fabricação. Ao longo dos anos, as DSSC's passaram por melhorias substanciais em sua eficiência, tornando-se mais atrativas como fontes de energia limpa.

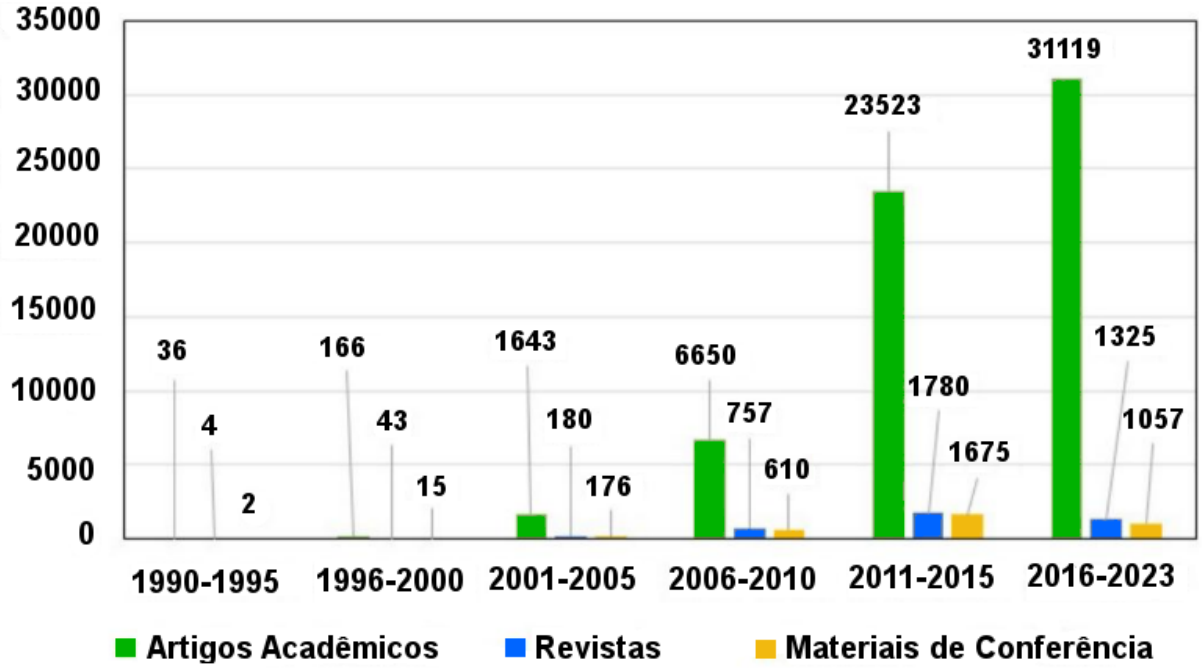


Figura 8 - Crescimento de pesquisas relacionados às DSSC's ao longo dos anos (Indexado no Scopus).

Na Figura 8, pode-se observar o aumento da pesquisa baseada em DSSC's em todo o mundo, de 1990 até os dias de hoje. Quase 63.137 artigos acadêmicos, 3.535 materiais de conferências, 4.089 Revistas publicadas do ano 1990-2023. A partir de 2006 houveram um aumento de publicações significativas em relação às pesquisas sobre DSSC's, comprovando a relevância deste tema estudado ao longo dos anos. O que chancela a importância da pesquisa que estamos desenvolvendo.

Capítulo 3 - Procedimento Experimental

Neste capítulo, serão detalhados os materiais e os procedimentos empregados em cada etapa do processo de desenvolvimento das células solares sensibilizadas por corantes. O preparo dos corantes sensibilizadores naturais é feito do extrato das frutas de physalis e atemoia. O fotoanodo, que consiste em um filme fino semicondutor nanoporoso, é depositado em um substrato de vidro revestido por FTO; o fotocatodo que é composto por um filme fino feito de material catalisador e a solução de iodo no qual realiza o transporte de elétrons da célula. É possível observar tais procedimentos na Figura 9.

Para a montagem das células solares, utilizamos os seguintes materiais adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, localizada em San Luis, EUA: filmes finos transparentes condutores revestidos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) com resistividade superficial de cerca de 10 Ω/sq, disponíveis em dimensões de 100 mm x 100 mm x 3 mm (para a produção das DSSC's deste estudo, foram recortados em peças de 2,5 cm x 2,5 cm). Além disso, empregamos polietilenoglicol, dióxido de titânio com aproximadamente 20 nm de diâmetro, ácido hexacloroplatínico, iodeto de potássio e iodo. Quanto aos produtos químicos, óxido de cobre com cerca de 50 nm de tamanho e acetonitrila foram adquiridos da empresa Dinâmica Química Contemporânea, situada em São Paulo, Brasil. A cola de silicone da marca TEK BOND e os demais produtos químicos, como ácido acético e etanol, foram obtidos de fornecedores locais no Rio de Janeiro, Brasil, mantendo seu grau analítico original, sem qualquer processamento químico adicional.



Figura 9 - (a) Preparo do corante sensibilizador com seus respectivos solventes utilizando o misturador magnético; (b) Preparo do fotoanodo utilizando o *spin coater* e forno mufla e (c) Preparo do fotocatodo utilizando a banheira de ultrassom.

3.1. Método *Spin Coater*

A técnica *doctor blade* foi muito utilizada para realizar a deposição dos filmes, no qual consiste na aplicação da solução de anodo no filme fino de FTO com o uso de uma micropipeta que é pressionada contra uma superfície de substrato, no qual era realizado a formação de uma camada fina do substrato até alcançar a espessura esperada [52, 53]. Este método ainda é bastante usado. Entretanto, sua eficiência é inferior em comparação ao método *spin coater*, já que não existe uma correta precisão da espessura, além disso por ser suscetível a não uniformidades no processo de deposição.

A operação do *spin coater* é fundamentada na influência da força centrífuga: ao girar o eletrodo com o substrato posicionado sobre ele, a força centrífuga impulsiona as partículas do substrato para longe. Uma vez que o centro do FTO e o centro de rotação do *spin coater* ficam alinhados, o revestimento se torna homogêneo por toda a placa, exceto no ponto central, onde a força centrífuga é nula e ocorre um nível de acúmulo de substrato, mas isso tem um impacto mínimo no desempenho da célula. Para evitar isso, é possível ajustar levemente a amostra para fora do centro do *spin coater*.

Para gerar a rotação necessária para acelerar o substrato para longo do vidro FTO, inicialmente, utilizamos um motor de passo retirado de um cooler de computador, que operava a uma velocidade de 3060 rotações por minuto. O motor foi alimentado por uma fonte de computador para simplificar o controle do sistema de partida e parada. Além disso, foi instalado um suporte de amostras de borracha no eixo de rotação do disco rígido, para absorver vibrações e facilitar a fixação das amostras no *spin coater*. Diagrama do circuito visto na Figura 10.

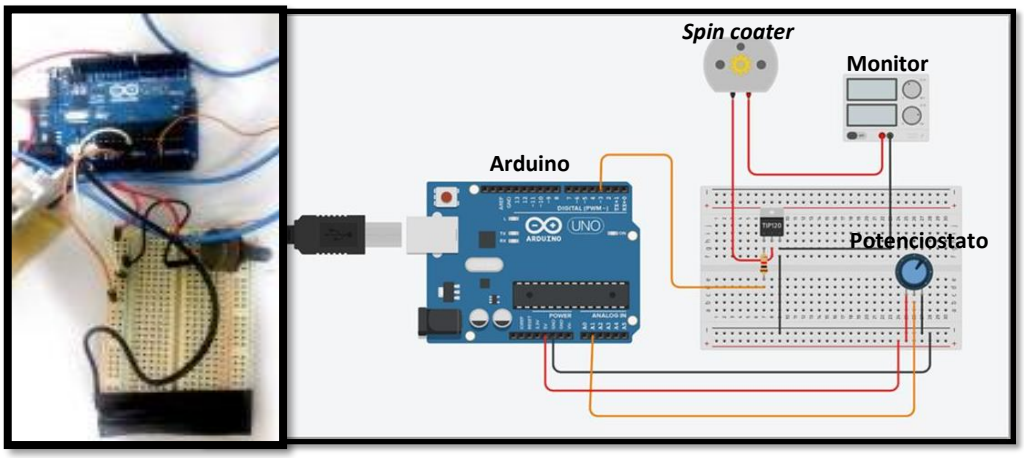


Figura 10 – Imagem e diagrama do circuito do *spin coater*.

O *spin coater* foi instalado em uma estrutura de poliestireno revestido internamente com espuma, eliminando as vibrações do sistema e protegendo os usuários e o equipamento. O cooler se encaixa perfeitamente sob uma camada de espuma, que, por sua vez, é inserida na caixa de madeira. Dessa forma, a vibração gerada pelo motor do cooler é absorvida pela espuma, evitando excesso de oscilação no sistema, o que pode causar flutuações na cobertura do vidro FTO e danos ao sistema e às amostras.

Após o filme fino ser posicionado no centro da placa, algumas gotas de pasta de Dióxido de Titânio são aplicadas sobre o filme, e o *spin coater* é ativado. O tempo de rotação impacta na espessura da camada e varia conforme o material da pasta. A tabela 1 mostra os componentes utilizados para construção do *spin coater.*

Tabela 1 - Materiais utilizados para construção e medição do *spin coater*.

Materiais	Representação
1x Transistor	TIP 120
1x Capacitor	1k
1x Potenciometro	10k
1x Cooler de PC	12V
1x Arduino	Uno R3
1x Tacômetro Digital	-
1x Cabo USB	-
8x Fios Jumpers	-
1x Caixa de Isopor	-

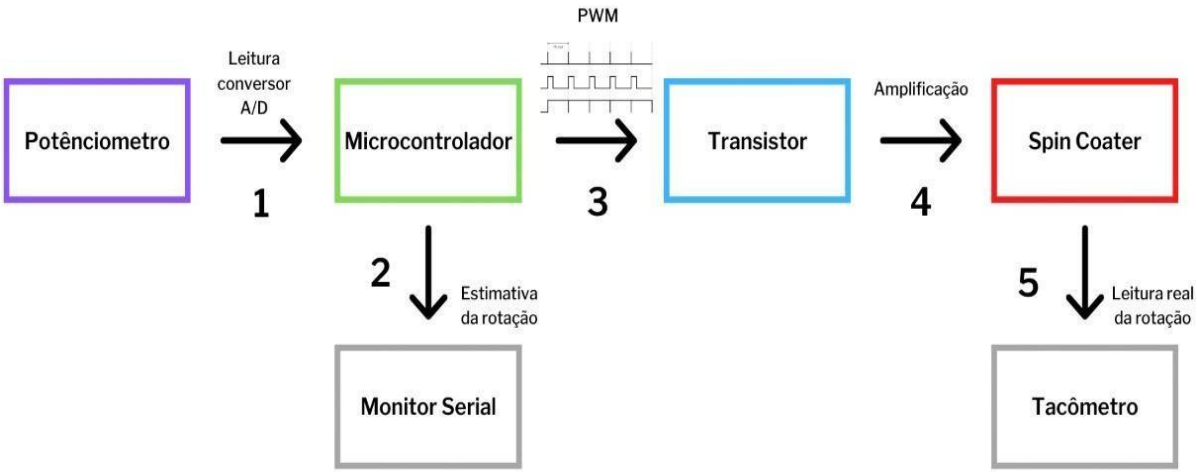


Figura 11 – Diagrama de blocos do circuito do *spin coater.*

Na Figura 11 temos a representação do algoritmo em diagrama de blocos. A entrada do diagrama se inicia pelo potenciômetro utilizado como controle de tensão, variando entre 0 e 5V. Posteriormente é feita a leitura do conversor A/D, ou seja, ele utiliza o valor que varia de 0 a 5V e varia de 0 a 1024 bits. O valor do potenciômetro vai ser lido pelo microcontrolador, recebendo a leitura do sinal, em seguida transformando o sinal em PWM a nível de saída, enviando uma estimativa de rotação que aparece no monitor serial. O microcontrolador manda o sinal PWM para o transistor, no qual ocorre uma amplificação, fazendo o controle da fonte externa com o microcontrolador, o valor da tensão e corrente vai para o *spin coater* e no *spin coater* e realizado a leitura com o sensor tacômetro.

1. Leitura do valor setado do potenciômetro pelo conversor A/D do Microcontrolador (2 e 3).
2. Conversão do valor lido do conversor A/D para o monitor serial em forma de RPM (Será a leitura externa, ou estimativa de rotação no monitor serial).
3. Conversão do valor lido do conversor A/D para PWM (será a saída do microcontrolador).
4. Amplificação ou controle do sinal de saída do microcontrolador (PWM) que irá alimentar o *spin coater*.
5. Leitura real realizada por um Tacômetro físico posicionado no *spin coater*.

3.2. Preparação dos Corantes

O processo de preparação dos corantes é fundamental para o desempenho dos DSSC's, influenciando diretamente sua eficiência na conversão da luz solar em eletricidade. O corante é escolhido com base em suas propriedades de absorção de luz, eficiência de transferência de elétrons e estabilidade [54, 55]. Os corantes orgânicos são comuns devido à sua capacidade de absorver uma ampla faixa do espectro solar. O corante sensibilizador é sintetizado em laboratório, podendo envolver a criação de moléculas orgânicas específicas com grupos funcionais que permitem a absorção de luz em comprimentos de onda desejados. Para a escolha dos corantes, utilizamos as frutas e as flores de: *Annona atemoya, Physalis peruviana, Alstroemeria e Alpinia purpurata* mostradas na Figura 12, capazes de absorver radiação na região espectral do visível e aumentar o desempenho da célula solar [56].

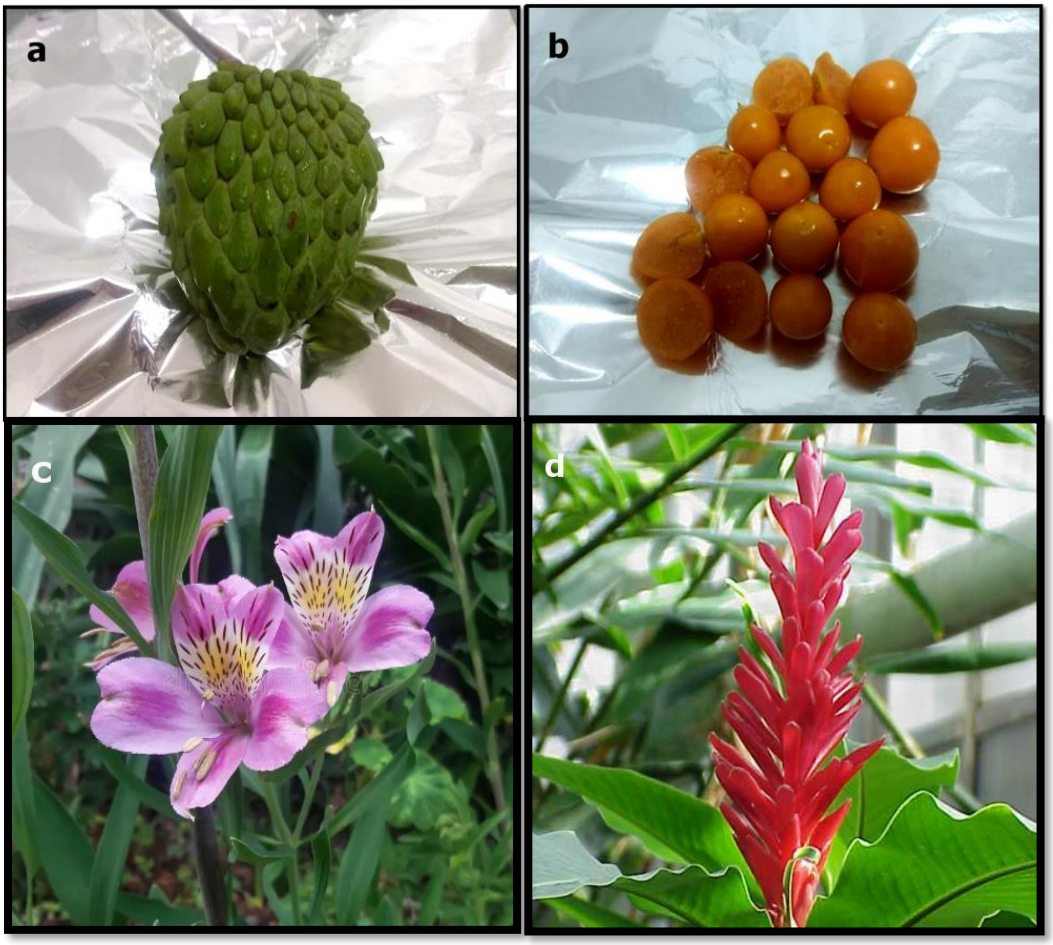


Figura 12 – Frutas e flores utilizadas na construção das células: (a) *Annona atemoya*; (b) *Physalis peruviana*; (c) *Alstroemeria* e (d) *Alpinia purpurata*.

Outro motivo é o fato de ainda não terem sido realizadas pesquisas relacionadas a essas frutas, nas quais seus corantes possam ser explorados a fim de contribuir com o processo de fabricação das DSSC's, melhorando suas eficiências. Este trabalho também visa investigar o papel dos solventes de metanol, etanol, água destilada e álcool isopropílico na extração das respectivas frutas.

As frutas frescas de atemoia e physalis e as pétalas de flores astromélia e alpinia foram primeiramente lavadas com água corrente e descascadas. Em seguida, foram adicionados 10 gramas da casca em dez béqueres separados respectivamente com 40 ml de solvente de metanol, etanol, água e álcool isopropílico na extração das respectivas frutas. Após 24 horas ocorrendo o processo de extração do soluto no recipiente, conforme visto na Figura 6, foi realizada a separação dos resíduos das cascas por meio do método de filtragem por um papel filtro e um funil. Logo após, os corantes foram submetidos a uma temperatura de 5ºC em recipientes herméticos. Na Figura 13, podemos observar os corantes prontos para uso como fotossensibilizadores na construção das DSSC's.



Figura 13 – Corantes de atemoia e physalis extraídos com seus respectivos solventes de: metanol, etanol, álcool isopropílico e água destilada, após suas filtragens.

3.3. Preparação do Anodo

Para a produção do fotoanodo, os substratos foram submersos em solução de água destilada durante aproximadamente 30 minutos na banheira ultrassónica. Para remover o excesso de umidade, a amostra foi colocada em uma estufa em 80°C por cerca de 10 min. Após a secagem, foi realizada a medição de condutividade do substrato utilizando um multímetro.

Após separar a quantidade exata dos componentes: água destilada (3 ml), ácido acético (3 ml), polietilenoglicol (0,15 g) e dióxido de titânio (0,5 g), a solução foi colocada em uma banheira de ultrassom para realização da mistura. O eletrodo à base de dióxido de titânio foi preparado pela deposição de uma camada de TiO_2 nanocristalino em um substrato de vidro condutor transparente, que contêm óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

Para aplicar a solução de dióxido de titânio sobre o substrato do filme FTO, foi empregado o método de deposição do *spin coater* no vidro FTO, resultando em uma espessura total de aproximadamente 5 µm, tornando o filme semitransparente e com melhor eficiência de conversão para as DSSC's [57, 58]. O resultado da deposição da solução de TiO_2 é mostrado na Figura 14.

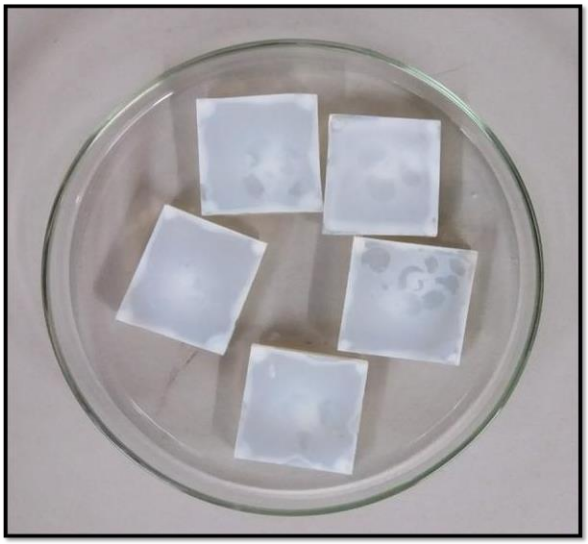


Figura 14 – Substratos de vidro FTO de (2,5 x 2,5) cm revestidos por filme fino de TIO_2 finalizados após o *annealing*.

Em seguida, foi feito o recozimento (*annealing*) das células no forno mufla modelo Quimis, conforme Figura 15, para a realização do recozimento por 30 minutos a aproximadamente 450°C, na finalidade de cristalizar a estrutura do semicondutor. O intuito do recozimento e alterar a estrutura do TiO_2 para a fase anatase (forma mineral metaestável do dióxido de titânio), garantindo uma melhor absorção dos fótons através do material semicondutor, um melhor transporte de elétrons através do filme semicondutor e redução da resistência interna da célula [59]. Para concluir a preparação do fotoânodo, a solução de corante foi cuidadosamente aplicada em toda a superfície utilizando uma micropipeta.



Figura 15– Annealing da amostra realizado no Forno Mufla.

3.4. Preparação do Catodo

O catodo, ou contra eletrodo, desempenha funções importantes em uma DSSC, a fim de regenerar o eletrólito que perdeu elétrons e para iniciar a corrente de recombinação que ocorre no sentido contrário ao convencional (na presença de luz), quando há diferença de potencial. Além disso, o contra eletrodo é revestido com uma camada de platina para catalisar o eletrólito, na redução para minimizar a perda de tensão devido à carga de transferência [60,61].

No preparo do contra eletrodo de Platina (Pt) foi utilizada uma solução 2 mM de ácido hexacloroplatinico ($H_2Cl_6Pt_6H_2O$). A solução foi colocada na banheira de ultrassom e coberta por água destilada por 30 minutos. O método de deposição foi despejado através da micropipeta, com apenas uma camada. Por fim, os substratos recobertos de Pt foram levados ao forno mufla, sendo assim, recozidos a uma temperatura de 350ºC durante 30 min [62]. A Figura 16 abaixo apresenta os fotocatodos finalizados.

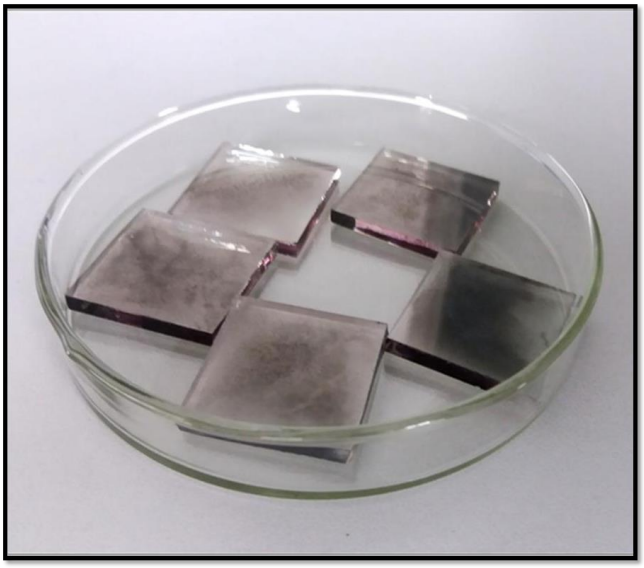


Figura 16 – Substratos de vidro FTO de (2,5 x 2,5) cm revestidos a base de platina.

3.5. Preparação do Eletrólito

O eletrólito, ou solução eletrolítica, é um líquido à base de iodo que contém o par redox responsável pela regeneração do corante oxidado, atuando como uma ponte entre o corante fotossensibilizante e o contra eletrodo [63]. A utilização de um eletrólito nas células visa regenerar o corante uma vez que os elétrons tenham percorrido a banda de condução do semicondutor nanocristalino. O eletrólito deve atender aos seguintes critérios: deve ser transparente a luz visível, ter alta condutividade eletro-iônica, produzir bom contato com a

superfície do semicondutor e do contra eletrodo, não ser corrosivo ao contra eletrodo e ter boa resistência térmica, estabilidade química, optica, eletroquímica e interfacial para evitar a degradação do pigmento [64].

Os três tipos diferentes de eletrólitos que têm sido usados no DSSC's são líquidos, quase-sólidos e sólidos. Os mais utilizados até agora têm sido os líquidos contendo um par redox iodeto/triiodeto (I^-/I_3) e aditivos e solventes como acetonitrila, carbonato de propileno e carbonato de etileno. A preparação do eletrólito consiste em misturar no banho de ultrassom os componentes: polietilenoglicol (0,2 g), acetonitrila (5 ml), iodo (0,19 g) e iodeto de potássio (2,075 g) medidos respectivamente em suas devidas quantidades.

3.6. Montagem das células

Após o preparo das partes constituintes das DSSC's, foi necessário realizar a montagem das células. O fotoanodo sensibilizado foi ligado ao eletrodo de platina (Pt), e entre eles foi depositado o eletrólito. A célula deve ser selada para que não haja vazamentos e o eletrólito não seja drenado. As células prontas são adesivadas com suas respectivas iniciais e conservadas em temperatura ambiente em um substrato de vidro, armazenadas no dessecador de vidro.

Todas foram feitas com soluções de metanol, etanol, água destilada e álcool isopropílico, para que possamos verificar qual a importância dos solventes na eficiência final das células. Importante salientar, que um dos problemas que as DSSC's apresentam é o derramamento do eletrólito para fora da área ativa da célula, quando está sendo preparado. Quando isso acontece, não há um transporte de elétrons eficaz entre os componentes do dispositivo, e desta maneira a eficiência da célula diminui [65]. Quando se realiza a selagem, impede-se o vazamento do eletrólito. Para a selagem das células foi aplicada uma pequena quantidade de silicone nos dois lados adjacentes. Nas laterais de cada eletrodo é deixada uma pequena faixa que servirá de contato para a caracterização eletroquímica, conforme visto na Figura 17. Logo, aplica-se o eletrólito entre as duas placas e são feitos ensaios nas células com o solarímetro portátil além do uso de um potenciostato.

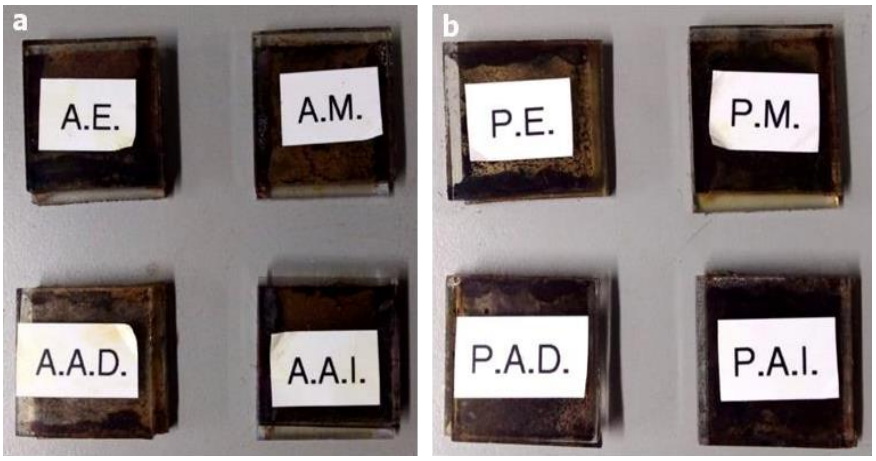


Figura 17 – DSSC's finalizadas: (a) Atemoia com Metanol (A.M.), Atemoia com Etanol (A. E.), Atemoia com Água Destilada (A.A.D.), Atemoia com Álcool Isopropílico (A.A.I.), (b) Physalis com Metanol (P.M.), Physalis com Etanol (P.E.), Physalis com Água Destilada (P.A.D.), Physalis com Álcool Isopropílico (P.A.I.).

Este capítulo detalhou de forma abrangente os procedimentos experimentais realizados neste estudo. Desde a escolha dos materiais e reagentes até a montagem das células solares, cada etapa foi cuidadosamente planejada e executada com rigor metodológico. A qualidade dos resultados obtidos depende da precisão e consistência com que essas etapas foram seguidas. A obtenção e análise dos dados são de suma importância para alcançar os objetivos deste trabalho e fornece uma base sólida para a discussão dos resultados.

Os experimentos foram conduzidos considerando as melhores práticas laboratoriais e os padrões de segurança, assegurando a integridade dos experimentadores e a confiabilidade dos dados coletados. As medidas foram registradas com precisão, e todos os equipamentos foram devidamente calibrados. No próximo capítulo, abordaremos a análise dos resultados, onde avaliaremos a eficácia das células solares construídas com base nos procedimentos descritos aqui. A interpretação dos dados será crucial para tirar conclusões significativas e contribuir para o desenvolvimento da área de células solares sensibilizadas por corantes.

Capítulo 4 - Resultados e Discussões

Com o objetivo de avaliar o desempenho das DSSC's, foram utilizados métodos de caracterizações divididos em: caracterizações estruturais, ópticas e eletroquímica. Para melhor compreensão do trabalho foi elaborado um organograma, visto na Figura 18, sobre os temas relacionados às caracterizações.

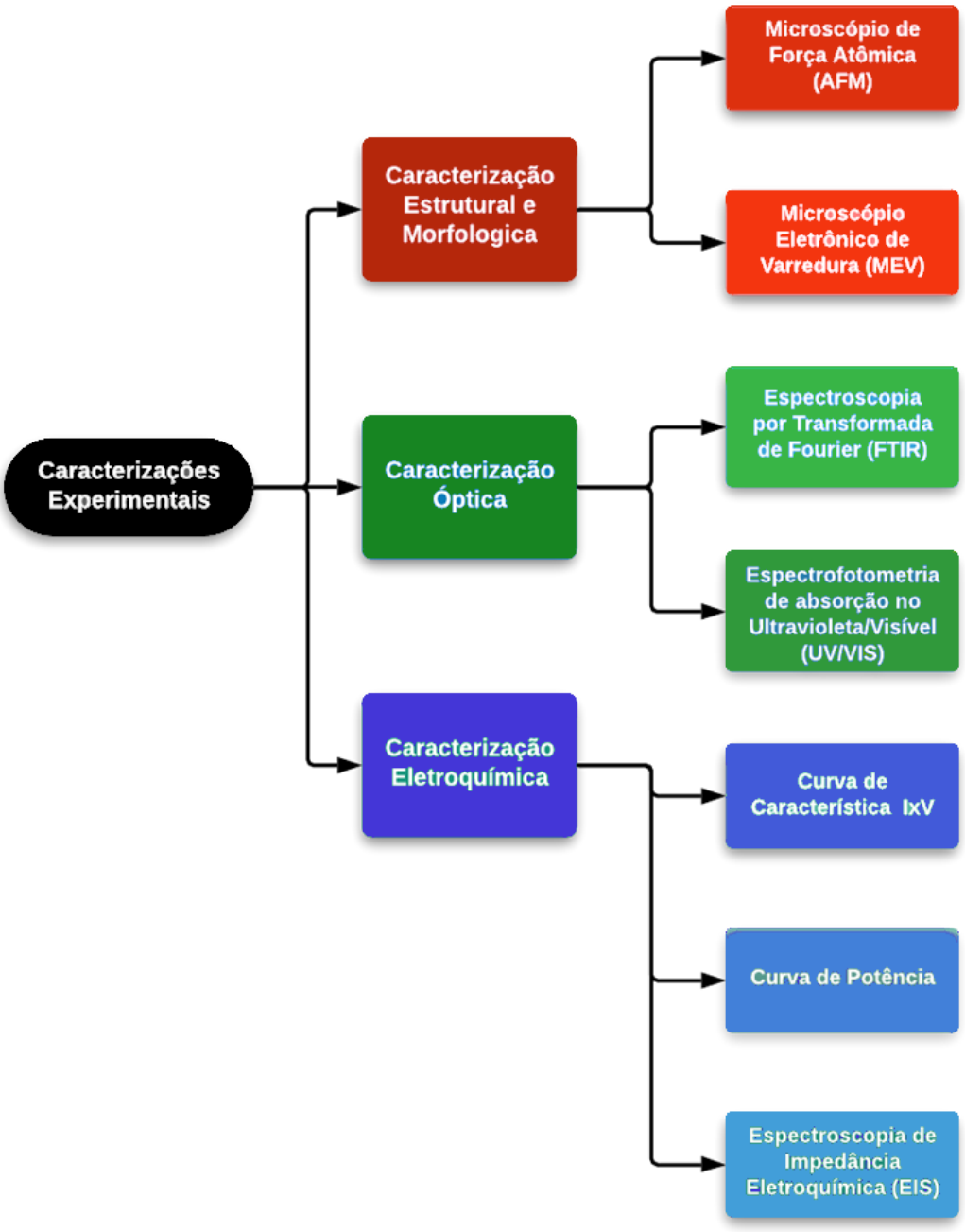


Figura 18 – Resumo das caracterizações experimentais realizadas neste trabalho.

4.1. Caracterização Estrutural e Morfológica

Neste estudo foi feita uma análise fundamentada no que se refere a homogeneidade das superfícies das células, examinando as características que são esperadas de acordo com o tipo de substrato que está sendo verificado e validando a eficiência dos métodos de deposição utilizado. O perfil de rugosidade dos filmes e as variações morfológicas usados como células foram tipificados no AFM, *Nanosurf*, por meio do software *Nanosurf EasyScan*2. O equipamento MEV (JEOL®JSM-7100F), foi empregado para análise das características microestruturais das células. Algumas das caracterizações podem ser vistas na Figura 19.

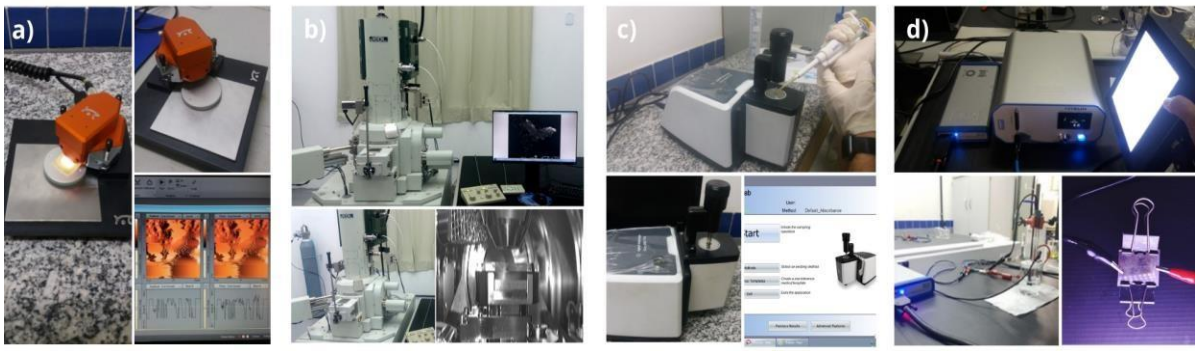


Figura 19 – (a) Sistema de caracterização morfológica (AFM); (b) Sistema de caracterização morfológica (MEV); (c) Sistema de caracterização óptica (FTIR) e (d)´ Sistema de caracterização eletroquímica.

4.1.1. Microscópio de Força Atômica (AFM)

O AFM (*Atomic Force Microscope*) é um dispositivo de imagem não óptica de alta performance constatado por Binnig, Quate e Gerber em 1985 [66]. Ele possibilita medições exatas e não destrutivas das propriedades magnéticas, elétricas, topográficas, ópticas, químicas e mecânicas, de uma superfície de amostra com resolução muito alta [67]. O microscópio de força atômica foi utilizado para gerar imagens 3D com resolução microscópica, proporcionando o estudo da morfologia de superfícies. Para uma boa absorção do corante e bom fluxo de elétrons no semicondutor, é esperada uma deposição uniforme e mesoporosa [68]. O AFM foi utilizado no LaFEA para as medidas das superfícies dos eletrodos durante o procedimento de deposição. Pode-se desta forma verificar se o filme depositado está distribuído uniformemente ou não sobre os eletrodos de TiO_2 e Pt. A Figura 20, a seguir, mostra o aparelho AFM utilizado no LaFEA.



Figura 20 – Fotografia do Microscópio de Força Atômica (AFM) do LaFEA.

Na Figura 21 é possível observar o processo de funcionamento do microscópio de força atômica, o qual funciona da seguinte maneira: uma ponteira afiada e digitalizada mecanicamente em uma superfície, o movimento da sonda é coletado com o auxílio de um computador. Em seguida, o movimento da sonda é utilizado para produzir uma imagem tridimensional da superfície. A ponteira é montada em uma alavanca flexível e é trazida muito próxima da amostra. À medida que a ponta é movida sobre a superfície, as interações entre a ponteira e os átomos ou moléculas na amostra causam deflexões na alavanca. Essas deflexões são medidas e usadas para criar uma imagem de alta resolução da superfície. No AFM, a ponteira e escaneada em cima de uma superfície estacionaria (AFM de varredura de ponta), ou a amostra pode ser escaneada sob uma sonda estacionaria (AFM de varredura de amostra) [69].

Uma das principais características do AFM é sua incrível resolução espacial, que pode chegar à escala atômica. Ele permite uma observação detalhada da topografia da superfície da amostra, bem como a medição de propriedades mecânicas, como a dureza e a aderência. Além disso, o AFM é capaz de mapear propriedades químicas e elétricas em nível nanométrico, graças a modos especiais de operação. O software de processamento de imagem, *Nanosurf*, foi utilizado para exibir imagens AFM. As imagens podem ser exibidas em formato bidimensional ou tridimensional. A maioria das imagens AFM são exibidas com uma escala de cores de forma que uma cor específica indica a altura de um recurso em uma superfície. Alternativamente, as imagens podem ser exibidas com um formato de sombreamento claro para dar uma aparência fotorrealista [70].

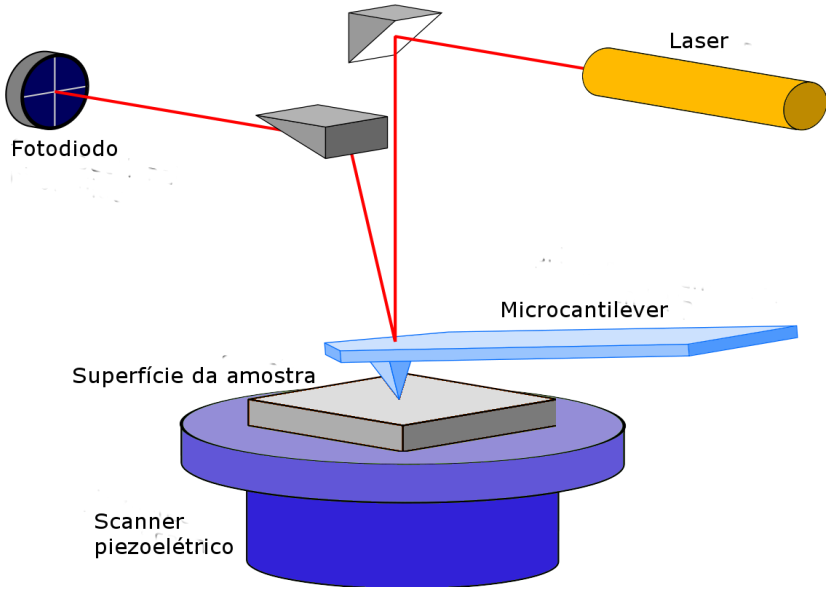


Figura 21 - Descrição simplificada do processo de funcionamento de um Microscópio de Força Atômica (AFM) [67].

Através de trabalhos anteriores realizados no LaFEA [24, 53], foi observado de acordo com a Figura 22 (a), que no filme fino de TiO_2 revestido através do método *doctor blade*, exibiu uma rugosidade média superficial RMS (71 nm), devido a menor uniformidade e presença de mais rachaduras no filme. Na Figura 22 (b), a imagem 3D do filme fino de TiO_2, cujo método de posição foi o *spin coater*, revelou que a superfície do filme era lisa e homogênea e a topografia era plana em relação ao método anterior, com rugosidade média RMS de 136 nm (RMS).

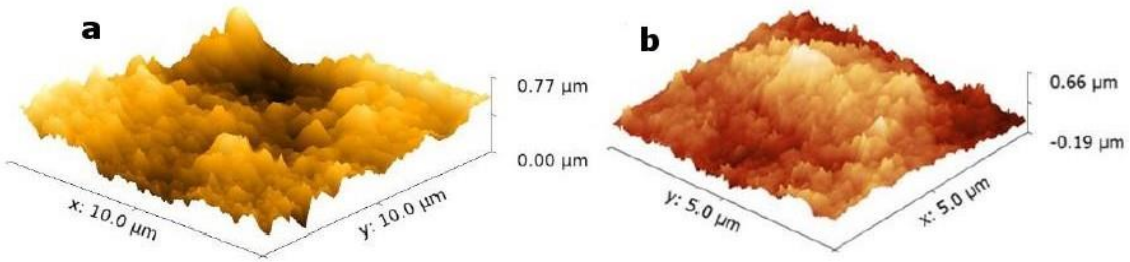


Figura 22 - Imagens topográficas geradas no AFM dos anodos de TiO_2 depositados através dos métodos (a) *doctor blade* e (b) *spin coater*.

Dispondo-se do método de *spin coater*, foi realizada a análise de Microscopia de Força Atômica, visto na Figura 23 (a) e foi possível constatar a topologia da superfície diante das deposições de um filme fino formado por TiO_2 com rugosidade média superficial de 162 nm (RMS) que mostra um resultado satisfatório, pois sua superfície apresenta uniformidade e ao

mesmo tempo porosidade, colaborando para uma adsorção eficaz do corante e bom fluxo de elétrons no semicondutor.

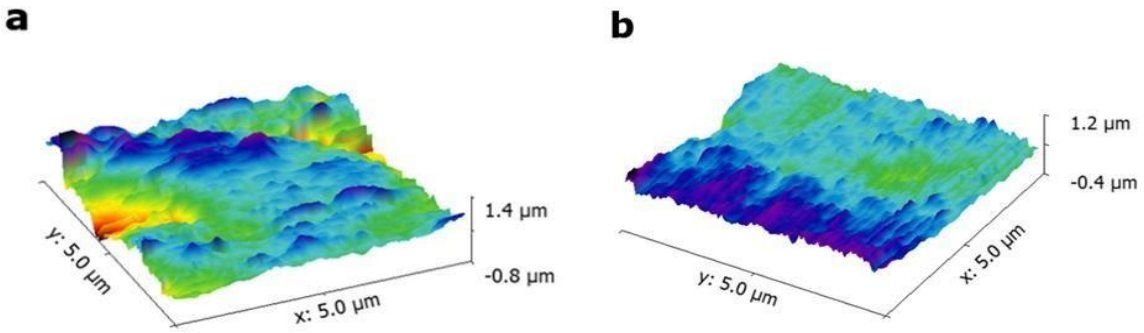


Figura 23 – Imagens tridimensionais da superfície dos catodos através da deposição de: (a) TiO_2 e (b) Platina. As cores frias indicam maior rugosidade e as cores quentes menor rugosidade.

Observe que um alto valor RMS é geralmente desejado para ter uma alta área de superfície que resulta em alta absorção de luz incidente. Portanto, esses resultados indicam que uma maior eficiência de conversão pode ser esperada para o dispositivo em comparação a estudos anteriores do LaFEA. Na Figura 23 (b) a imagem revela a topografia do filme fino de platina mais uniforme quando comparado com os filmes finos em relação aos seus níveis estruturais de elevação, auxiliando o sistema de redução tornando de fato uma superfície adequada para atuar como fotocatodo.

4.1.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é usado para estudos morfológicos, no qual fornece informações importantes sobre a morfologia da superfície, tamanho e forma da partícula no filme em ampliações de 10x a 300.000x [71]. O MEV utilizado nas medidas foi o de modelo JEOL R JSM-7100F, conforme visto na Figura 24.

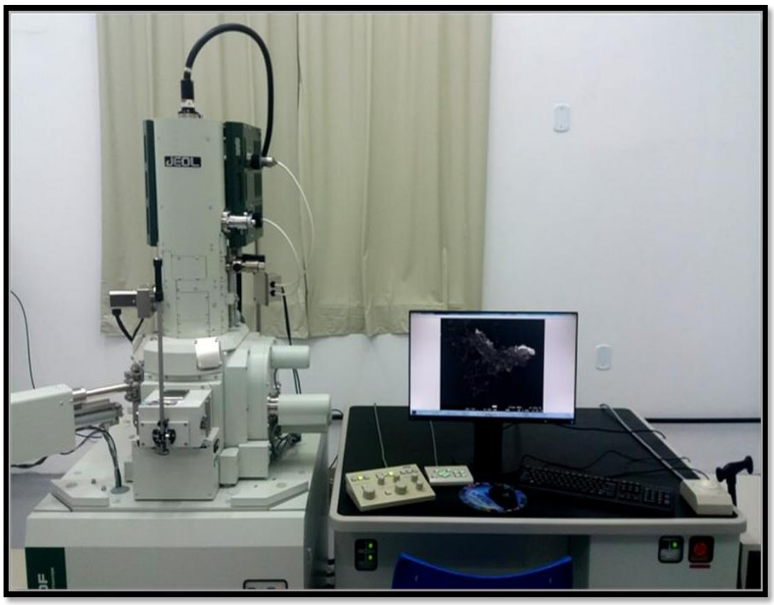


Figura 24 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Nanofab – UERJ utilizado para a análise estrutural dos eletrodos.

A estrutura básica do MEV consiste em um feixe de elétrons que são liberados por um canhão e acelerados em um alto gradiente de campo elétrico. No interior da coluna de alto vácuo, os elétrons primários são focados e desviados por lentes eletrônicas para criar um feixe de varredura pequeno que bombardeia o objeto, conforme Figura 25. Em consequência, elétrons secundários são expedidos de cada ponto do objeto, a velocidade é o ângulo dos elétrons secundários se conectam com a estrutura da superfície do objeto. Um detector retém os elétrons secundários e faz um sinal eletrônico. Este sinal é ampliado e convertido em uma imagem de varredura de vídeo no qual é possível ser vista em um monitor e pode ser salva e processada depois [72,73].

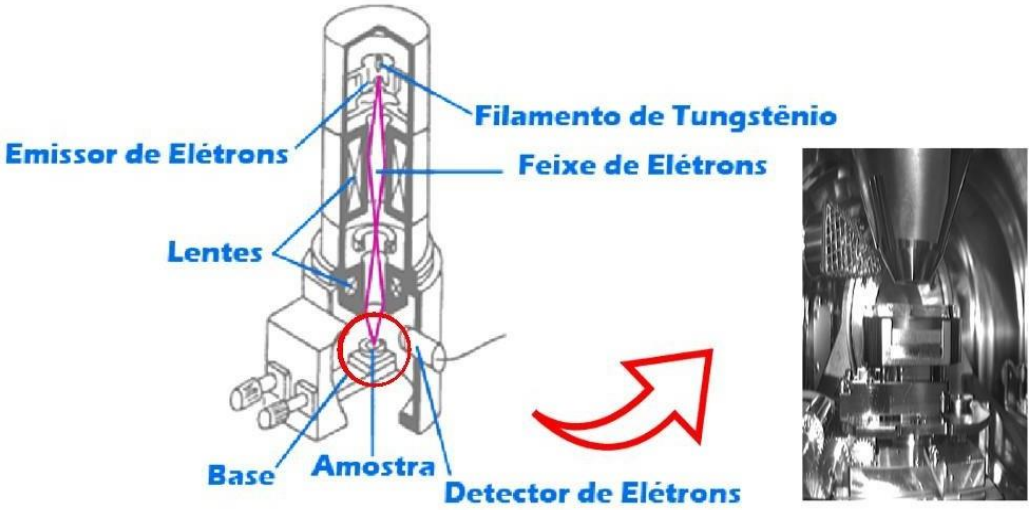


Figura 25 - Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Diferente do microscópio óptico, os elétrons em nenhum momento criam uma imagem real da amostra, trata-se de um efeito no feixe iluminando a amostra ponto a ponto formando um modelo retangular (varredura), em que a força do sinal produzido a partir de cada ponto, cria um reflexo das modificações da amostra.

As imagens foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas pelo técnico de laboratório, Victor Santos Ramos, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) no laboratório Nanofab da UERJ, para o filme fino de FTO e os filmes finos depositados com TiO_2 e Platina.

Através da Figura 26 e Figura 27 podemos observar a porosidade da camada de TiO_2. É importante que esta camada de TiO_2 tenha um grau de porosidade capaz de reter o corante foto excitável em quantidade satisfatória, sem perder suas características intrínsecas, mas mantendo ou melhorando as demais propriedades [74]. Essas imagens confirmam a microestrutura da amostra com partículas de formato quase esférico e distribuição regular, devido à aglomeração de partículas [75]. A análise revelou que os diâmetros das partículas estimadas pelo aparelho variam de 24 a 45 nm, apontando para um valor médio de 35 nm. Sua distribuição regular e homogênea de partículas pode ser considerada também devido à técnica de *spin coater* utilizada, demonstrando ser um processo eficaz de deposição.

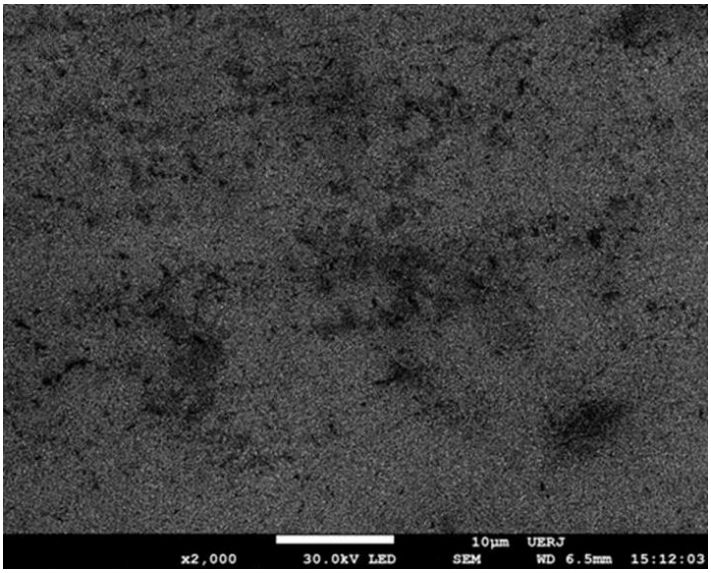


Figura 26 – Imagem gerada no MEV do anodo de dupla camada de TiO_2 com ampliação de 2000x.

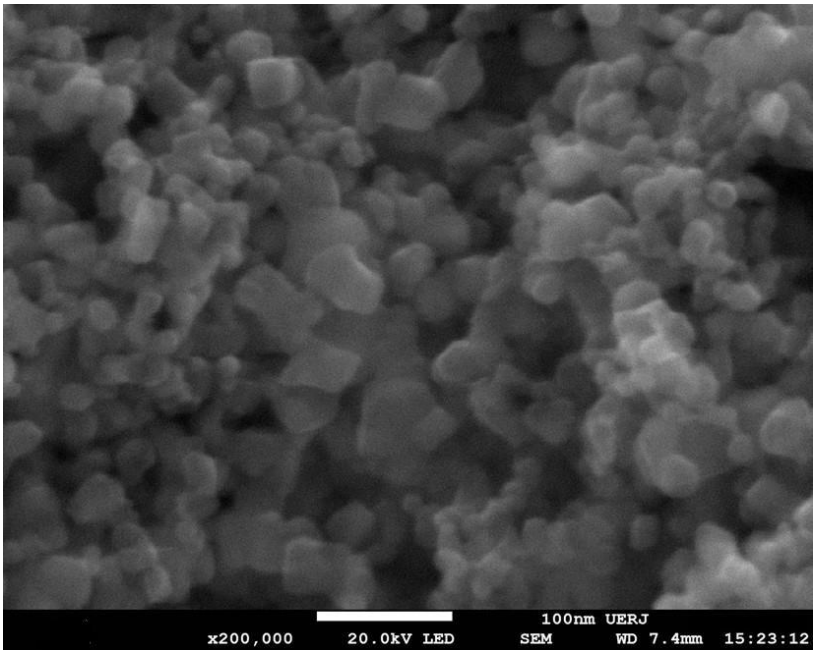


Figura 27 – Imagem gerada no MEV do anodo de dupla camada de TiO_2 com ampliação de 200.000x.

A Figura 28 e Figura 29 mostra a imagem MEV do vidro condutor depositado com platina em ampliação de 2000x e 100000x respectivamente. A partir desta imagem pode-se verificar que o filme parece estar bem distribuído pelo vidro. No entanto, é possível observar, nos destaques, partículas maiores em diferentes regiões do filme, possivelmente causadas pela técnica de deposição via *spin coater* que, durante os ciclos de aplicação, atraiu impurezas do ambiente. Essas impurezas podem estar relacionadas com a variação de espessura ao longo do filme. As nanopartículas de platina funcionam como centros catalíticos microscópicos para a ocorrência de redução do eletrólito da DSSC'S. Quando a luz solar incide sobre a célula solar, os corantes sensibilizadores absorvem a luz e geram elétrons excitados. Esses elétrons são então transferidos para o condutor de vidro FTO, onde inicia sua jornada em direção ao circuito elétrico externo.

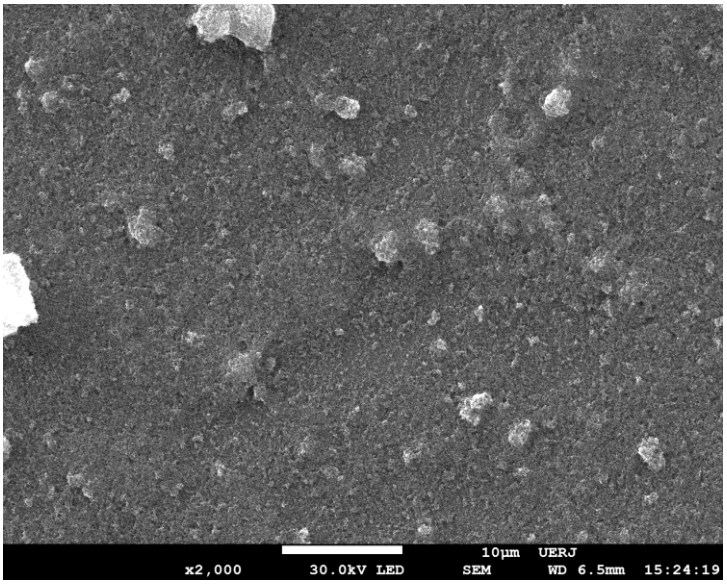


Figura 28 – Imagem gerada no MEV de uma amostra de um dos catodos feitos com a solução de platina de 2.000x.

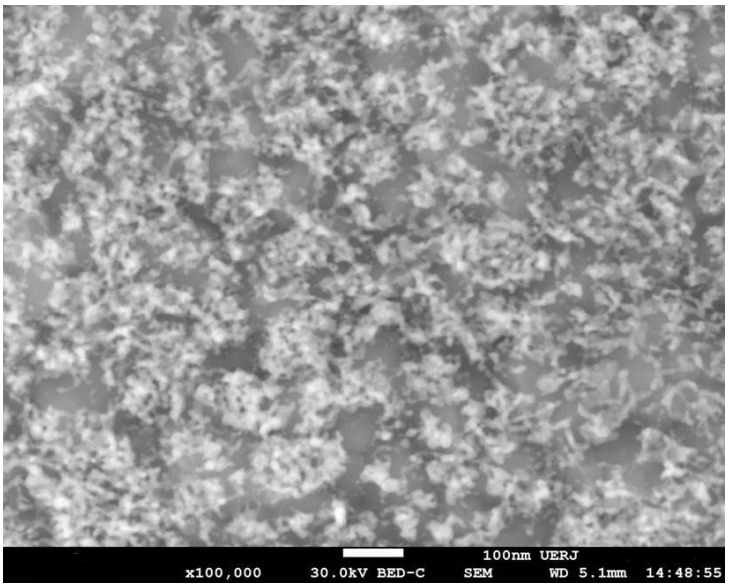


Figura 29 - Imagem gerada no MEV de uma amostra de um dos catodos feitos com a solução de platina de 100.000x.

A Figura 30 mostra a imagem do substrato condutor FTO (Óxido de Estanho Dopado com Flúor) sem deposição com ampliação de 100.000 vezes. A camada de óxido depositada, em geral, tem um caráter homogêneo e rugoso. Nela há presença de aglomerados de partículas com tamanhos diferentes em algumas partes do filme. A superfície do Vidro FTO pode ser intencionalmente rugosa ou texturizada para aumentar a eficiência na coleta de luz [76]. Isso é particularmente importante em aplicações de células solares, pois a textura ajuda a reduzir a reflexão da luz incidente e aumenta a absorção de luz. Essa topografia pode ser

obtida por meio de processos de corrosão ou pela deposição controlada de camadas finas nanoestruturadas. Assim, quando a luz solar atinge a superfície, ela é efetivamente capturada e direcionada para onde é mais necessário.

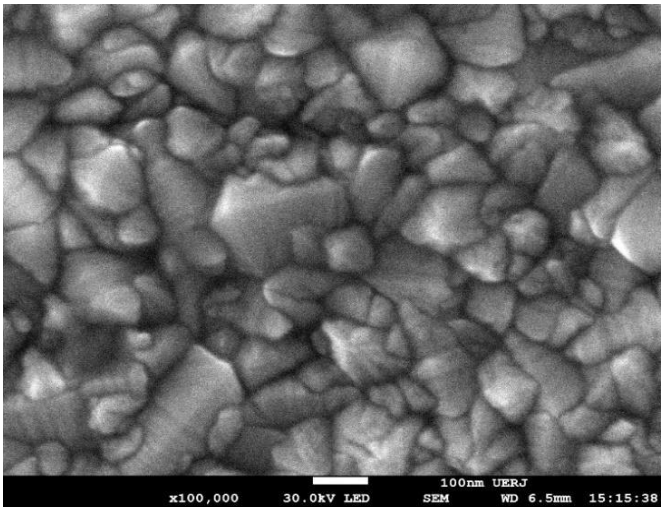


Figura 30 - Imagem gerada no MEV de uma amostra d FTO de 100.000x.

4.2. Caracterização Óptica

A caracterização óptica é um processo de avaliação e análise das propriedades de materiais e sistemas com base na interação da luz com eles. Ela desempenha um papel fundamental em várias áreas da ciência e da engenharia, incluindo a física, a química, a engenharia de materiais, a nanotecnologia e a eletrônica. A caracterização óptica envolve o estudo de como os materiais respondem à luz em termos de absorção, reflexão, transmissão, dispersão, refração e emissão.

No estudo das propriedades químicas das moléculas do corante foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Espectrômetro Agilent Cary 630) no extrato dos corantes para a verificação de radicais de antocianina. Para a análise do espectro de absorção UV-Vis foi utilizado o espectrofotômetro da *SHIMADZU* (UV-2600 i).

4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR, ou Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, é uma técnica analítica altamente eficaz empregada em diversas disciplinas científicas, que abrange desde a química e a biologia até a engenharia. Essa técnica se baseia

na interação da radiação infravermelha com a matéria, possibilitando a identificação de compostos e a análise de estruturas moleculares.

O princípio fundamental da espectroscopia FTIR envolve a exposição de uma amostra a uma fonte de radiação infravermelha. Muitos compostos têm a capacidade de absorver essa radiação em frequências específicas, devido às vibrações das ligações químicas entre os átomos. Essas vibrações moleculares são representadas graficamente como espectros, que indicam a intensidade da absorção infravermelha em relação à frequência.

Materiais desconhecidos são identificados através de uma pesquisa do espectro obtido em um banco de dados de espectros de referência. Os materiais podem ser quantificados usando a técnica de caracterização de materiais FTIR, desde que uma curva padrão de concentrações conhecidas do componente de interesse possa ser criada [77]. Cada substância possui um espectro específico, tornando assim possível a sua identificação. A capacidade da amostra de absorver a energia da luz infravermelha em muitos comprimentos de onda e calculada para definir a composição e estrutura molecular do material [78].

De acordo com a Figura 31 foi feita a análise da Espectroscopia de Infravermelho de Fourier (FTIR) dos corantes aquosos de *Annona atemoya, Physalis peruviana, Alstroemeria e Alpinia purpurata* foi utilizada para identificar os principais grupos funcionais presentes no extrato do corante, bem como as alterações causadas pela exposição aos solventes para verificar se ocorreram alterações importantes dos grupos funcionais no corante.



Figura 31 - Equipamento de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) do LaFEA.

Um dos grupos funcionais que estamos buscando no caso das células orgânicas são os flavonoides. Estes são separados em várias classes, que incluem, isoflavonas, flavonas, flavonóis, antocianinas, chalconas e podem ser utilizados nas DSSC's, pois é um grupo importante de metabólicos secundários de algumas plantas. Uma classe de flavonoides que são essenciais para desenvolver as DSSC's são as antocianinas. Elas funcionam através da ação dos seus grupos funcionais que são capazes se ligar quimicamente ao TiO_2 e devido sua estrutura dispor duplas ligações conjugadas que absorve a luz solar [79]. A presença de grupos ácido carboxílico e importante no corante para uma DSSC'S eficaz.

A estrutura molecular da antocianina é notável por sua complexidade, composta por anéis fenólicos conjugados responsáveis por sua capacidade de absorver luz visível e conferir cor às plantas. Nessa estrutura, encontramos vários grupos funcionais, como hidroxilas (OH) e carbonilas (C=O), desempenhando um papel fundamental em suas propriedades químicas e na capacidade de se ligarem à superfície dos materiais semicondutores usados nas DSSC's.

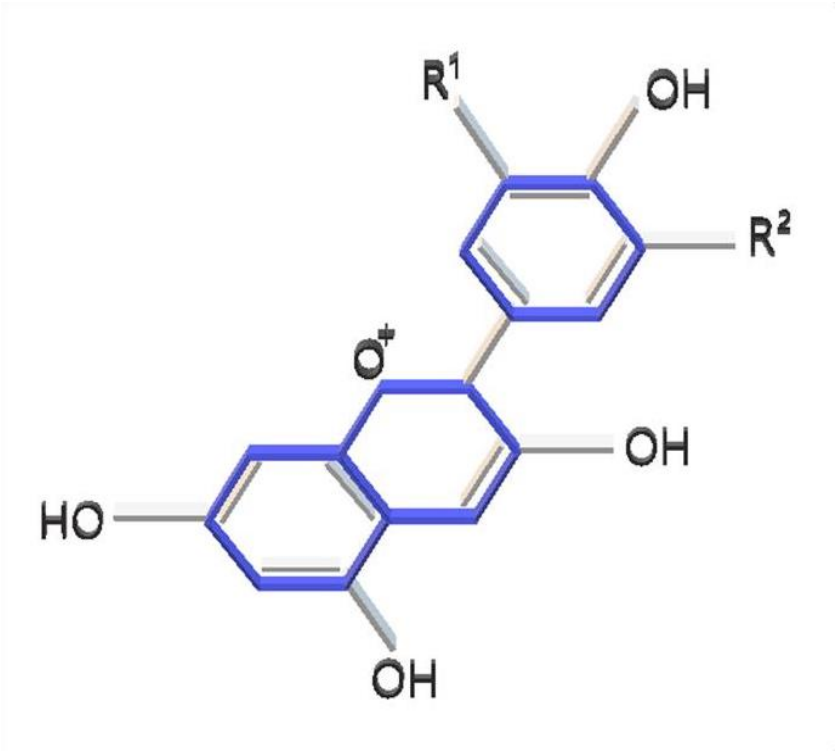


Figura 32 - Grupos funcionais observados na estrutura molecular da antocianina.

A importância das antocianinas nas DSSC's também se estende ao campo de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficientes. Esses compostos orgânicos naturais são recursos renováveis, o que é uma vantagem significativa em relação a outros corantes sintéticos cuja produção pode ser mais complexa e que muitas vezes

envolvem materiais não renováveis. A estrutura de uma molécula de antocianina típica e sua ligação é observada na Figura 32.

Foram feitas análises no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nos corantes extraídos de *Annona atemoya* e *Physalis peruviana* utilizando diferentes amostras de solventes para reconhecimento de grupos funcionais. Para evitar os picos do grupo funcional solvente, as amostras foram preparadas em vidro transparente limpo por gotejamento e mantidas secas durante a noite e depois analisadas.

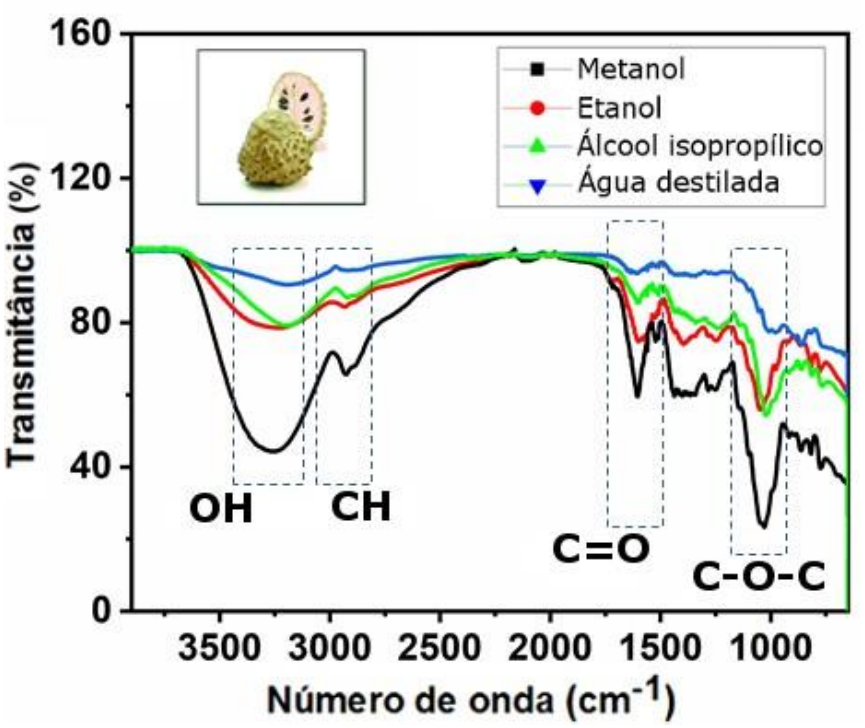


Figura 33 - Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para as diferentes misturas de corantes de atemoia.

Analisando o gráfico da Figura 33, é possível examinar o grupo funcional hidroxila (O-H) presente entre 3150 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} em todas as extrações por solvente dos frutos de *Annona atemoya*, o que se deve à existência da molécula de Acetogeninas, já que principalmente as bandas características são análogas à trabalhos anteriores [80, 81]. Os picos do dupleto entre 2.900 cm^{-1} e 2.840 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional simétrico e assimétrico de alongamento -CH. O pico de estiramento acentuado em 1027 cm^{-1} indica a presença do modo vibracional de estiramento C-O-C. O pico entre 1607 e 1619 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento do grupo -C=C- em anéis de benzeno e alcenos. Com

base na literatura anterior e na confirmação dos picos característicos do FTIR, *Annona atemoya* contém acetogeninas [82].

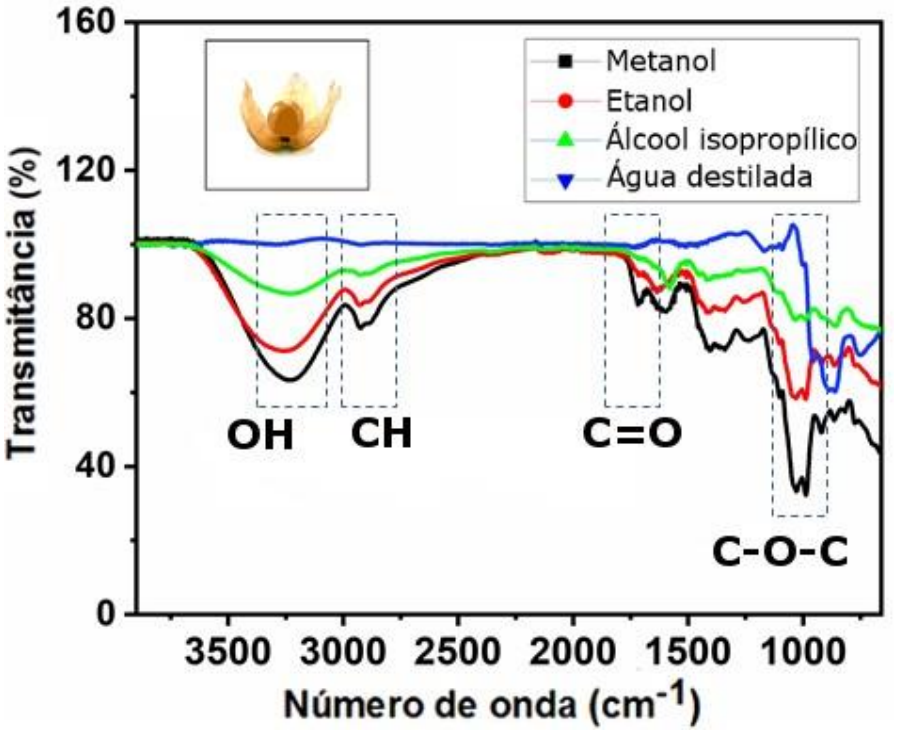


Figura 34 - Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para as diferentes6 misturas de corantes de physalis.

No caso da Figura 34 o FTIR demonstrou que o corante contendo o grupo funcional -OH presente em 3323 cm^{-1} em cada extração com solvente de frutos de *Physalis peruviana* é devido à presença de ácido oleanólico e molécula de betulina, como principalmente de as bandas características são análogas à trabalhos anteriores [83,84]. Os picos do dupleto entre 2.927 cm^{-1} e 2.865 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional simétrico e assimétrico de alongamento -CH. O pico de estiramento acentuado em ~1024 cm^{-1} indica a presença do modo vibracional de estiramento C-O-C. O pico entre 1614 e 1626 cm^{-1} atribuído às vibrações de estiramento do grupo -C=C- em anéis de benzeno e alcenos e a vibração de estiramento em ~1714 cm^{-1} atribuída ao grupo carbonil -C=O. Com base nos resultados, o corante extraído de *Physalis peruviana* contém ácidos fenólicos, flavonoides e compostos triterpenos [85]. O triterpeno majoritário nas folhas e nos extratos foi o ácido oleanólico, seguido pela betulina. A

estrutura química geral das acetogeninas, ácido oleanólico e betulina é mostrada na Figura 35.

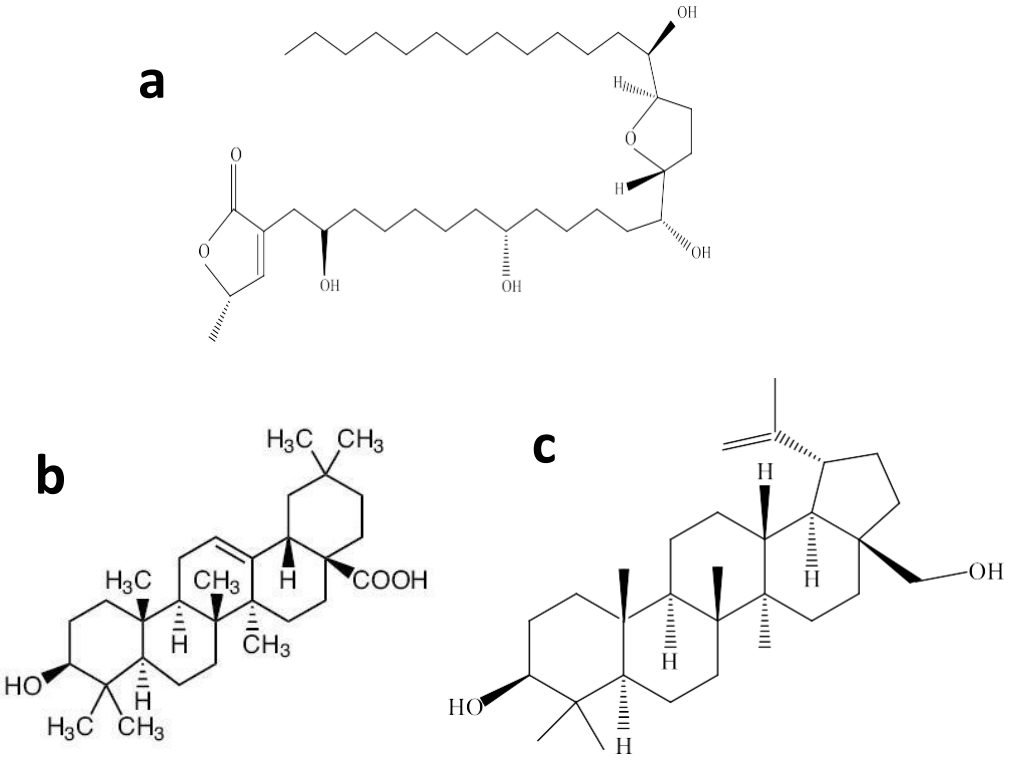


Figura 35 – Grupos funcionais encontrados na *Annona atemoya* e *Physalis peruviana*: (a) acetogeninas, (b) ácido oleanólico e (c) betulina.

A Figura 36 apresenta a identificação dos grupos funcionais de cada corante através dos espectros de transmitância obtidos por FTIR. Analisando o gráfico da Figura 36 (a), é possível observar o grupo funcional hidroxila (O-H) presente em 3313 cm^{-1}, o que se deve à presença do grupo antocianina, pois a maioria dos picos característicos são semelhantes a literatura anterior [86]. Ao lado, é possível observar o número de onda de 2.857 cm^{-1} a 2.932 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento assimétrico do grupo C-H, sendo este pico característico da molécula base antocianina, corroborando positivamente a eficácia de uma boa fotossensibilização das células solares, que revela os picos característicos do pigmento cianidina 3-glicosídeos na amostra de corante [87]. A banda entre 1649 e 1608 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento do grupo -C=C- em anéis de benzeno e alcenos. A pequena banda localizada em 1241 cm^{-1} poderia corresponder ao modo de vibrações de estiramento -C-O-C-.

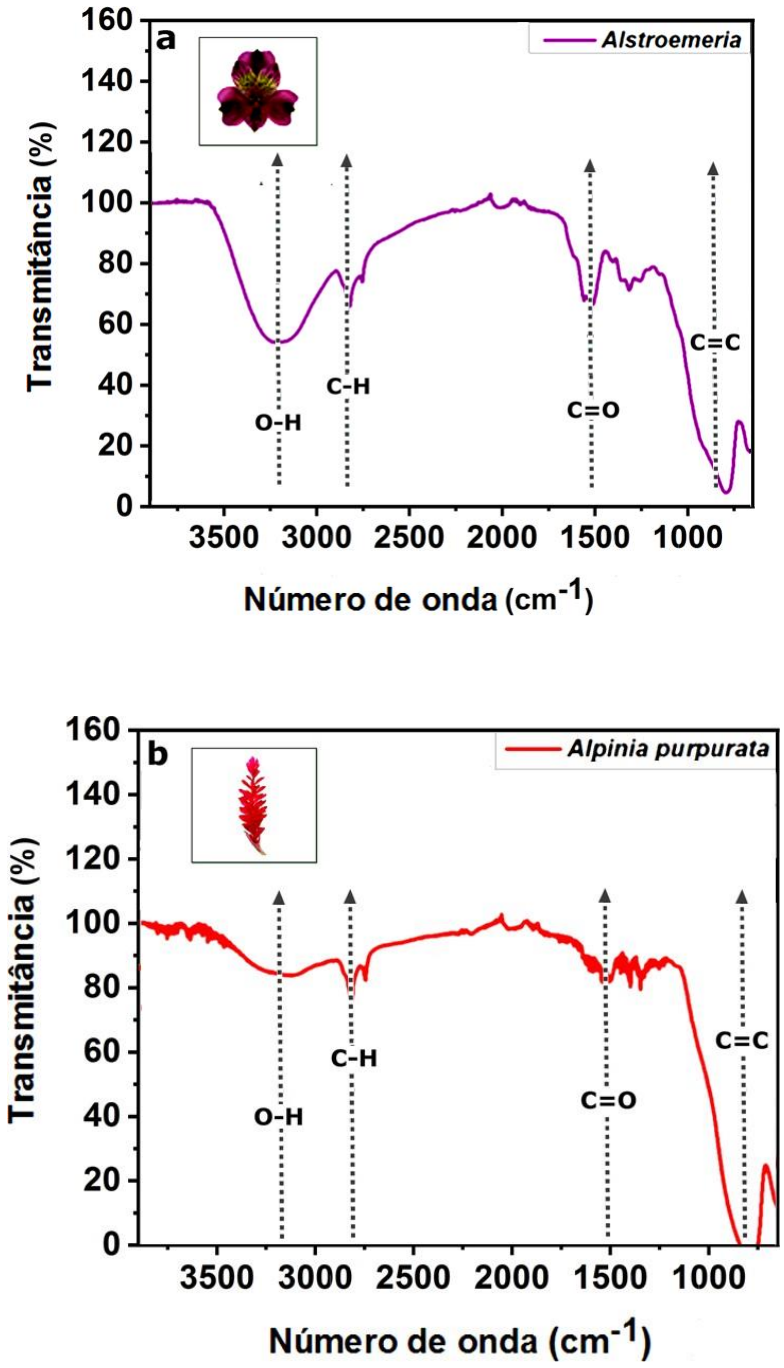


Figura 36 – Espectros de transmitância obtidos pela técnica de FTIR para os corantes de: *(a) Alstroemeria* e (b) *Alpinia purpurata*.

No caso da Figura 36 (b), o FTIR demonstrou que o corante contém -CN, aromático -C = C, -C = O, éteres -CO e alifático -CH [88]. A vibração de estiramento em 1543 cm^{-1} é atribuída ao grupo amida -C=O e a absorção aromática -C=C em 750 cm^{-1} e 853 cm^{-1}. Os picos agudos em 2.854 cm^{-1} e 2.917 cm^{-1} indicam vibrações de alongamento assimétrico -

CH. Com base nos resultados, foi confirmado que o corante extraído de *Alpinia purpurata* contém um composto alcalóide conhecido como piperina. Os espectros de FTIR dos corantes extraídos das pétalas das flores de *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata* no presente trabalho foram comparados com a literatura anterior [89]. A estrutura química geral da cianidina 3-glicosídeos e da piperina é mostrada na Figura 37.

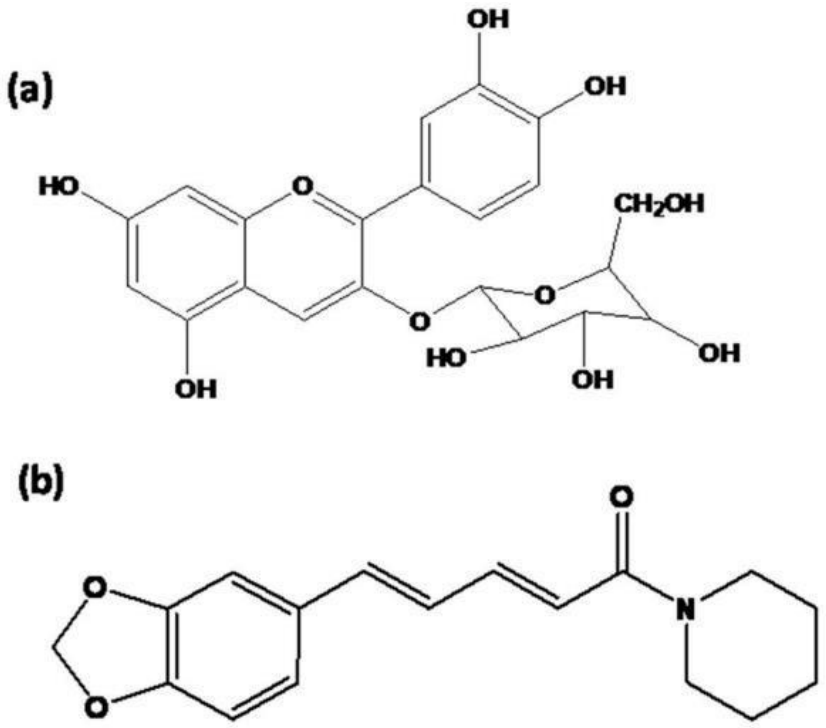


Figura 37 - Grupos funcionais encontrados na *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata*: (a) cianidina 3-glicosídeos e (b) piperina.

O metanol apresenta diversas vantagens quando utilizado como solvente para corantes em análises controladas em comparação com os outros solventes no espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier. No entanto, é fundamental destacar que a escolha do solvente depende do tipo específico de corante em questão e dos objetivos da análise. A seguir, discutiremos algumas das vantagens do metanol como solvente de corantes no contexto do FTIR:

Primeiramente, o metanol é um solvente polar com capacidade de solubilizar uma ampla gama de corantes, especialmente aqueles solúveis em meios polares. Essa propriedade é fundamental para extrair eficazmente os corantes das frutas, permitindo sua transferência eficiente para a solução de metanol [89, 90]. Além disso, o etanol é compatível com análises FTIR, apresentando uma faixa espectral que tende a ser relativamente isenta

de interferências em várias regiões, como no infravermelho médio. Essa característica minimiza as interferências do solvente nos espectros dos corantes extraídos.

Outro ponto positivo é que o metanol possui baixa absorção de energia no infravermelho médio, o que é essencial para análises FTIR. Isso evita que as bandas de absorção do solvente se sobreponham aos picos e bandas características dos corantes presentes nas frutas, tornando a interpretação dos resultados mais precisa [91]. Por fim, o metanol é amplamente disponível, sendo comumente utilizado em laboratórios e processos industriais. Além disso, é considerado seguro para particular e possui menor toxicidade em comparação com solventes como o etanol, o que contribui para a segurança dos profissionais envolvidos nas análises. Portanto, o metanol se destaca como uma escolha viável e eficiente para solubilizar e analisar corantes em estudos FTIR.

4.2.2. Espectrofotometria de Absorção no Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

A espectrofotometria UV-VIS, uma técnica analítica que utiliza um espectrofotômetro UV-VIS, desempenha um papel significativo na análise de corantes naturais para DSSC's. Essa técnica é fundamental para entender e otimizar a absorção de luz pelos corantes, um fator importante na eficiência dos DSSC's.

O espectrofotômetro UV-VIS permite aos pesquisadores medir a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda pelos corantes naturais. Isso ajuda a determinar a faixa de obtenção ótima dos corantes, o que é essencial para garantir que eles consigam capturar a maior quantidade de energia solar possível. Cada componente tem capacidade de transmitir luz ou absorver em um determinado período de comprimento de onda e por meio de comparação com outras referências, este dispositivo pode ser utilizado para identificar a substância química da amostra [92].

A espectrofotometria é um dos procedimentos mais importantes de verificação quantitativa em diversos campos, como física, bioquímica, engenharia de materiais, química e aplicações clínicas para estudo da interação entre a luz e a matéria. Ela se baseia na medição da absorção ou emissão de luz por matéria em diferentes comprimentos de onda no espectro eletromagnético. Além disso, a espectrofotometria UV-VIS auxilia na caracterização da pureza dos corantes e na quantificação de sua concentração nas soluções utilizadas nos DSSC's [93]. Isso é crítico para garantir uma consistência nas propriedades dos corantes e, consequentemente, na eficiência das células solares. A Figura 38 mostra o equipamento de absorção no UV/VIS do LaFEA.

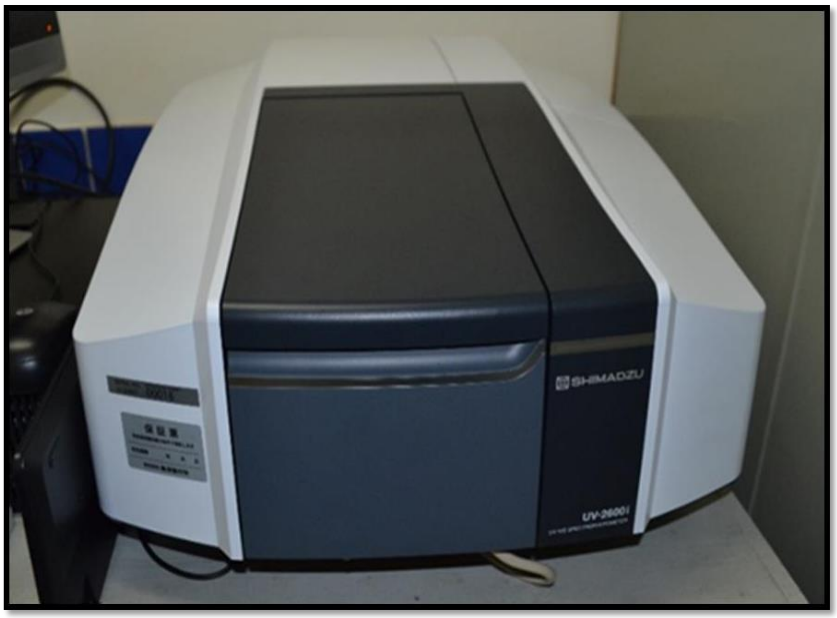


Figura 38 - Fotografia do espectrofotômetro que será utilizado nas análises de absorbância no UV-VIS do LaFEA.

A compreensão dessa caracterização, juntamente com as características da estrutura molecular das substâncias, define a espectrofotometria de absorção. A técnica de espectrofotometria varia de acordo com os equipamentos utilizados e, principalmente, a frequência da energia eletromagnética empregada. Essa técnica abrange diferentes regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta, visível ou infravermelho [94]. O tipo de espectrometria é determinado conforme a frequência da radiação eletromagnética que se propaga em uma faixa específica de comprimento de onda. Detalhes sobre os comprimentos de onda relativos podem ser encontrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de espectrofotometrias e relativos comprimentos de onda.

Tipo de Espectrofotometria	Faixa de Comprimento de Onda
Ultravioleta distante	100 – 200 nm
Ultravioleta	200 – 380 nm
Visível	380 – 780 nm
Infravermelho (próximo)	780 – 3000 nm

O funcionamento de um espectrofotômetro consiste em uma amostra colocada em uma cubeta na parte central do espectrofotômetro, onde há luminosidade e um aparelho conhecido como monocromador, que desempenha a divisão da luz em cores, isto é, em

comprimentos de ondas individuais. A fenda é regulável, possibilitando somente um comprimento de onda através da solução da amostra. Assim, o comprimento de onda da luz alcança a amostra (que está na cubeta) e a luz atravessa por meio da amostra e é lida pelo detector [95], conforme descrito na Figura 39.

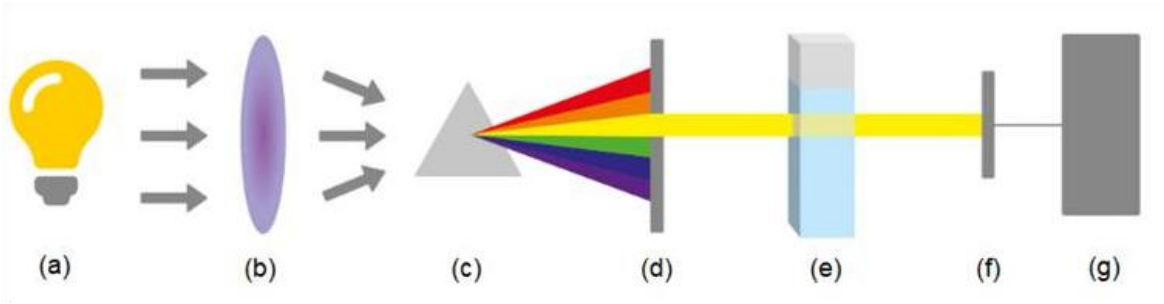


Figura 39 - Itens principais para o funcionamento do espectrofotômetro UV-VIS: (a) Fonte de luz; (b) Colimador; c) Prisma; d) Fenda seletora; (e) Cubeta contendo solução; (f) Detector e (g) Leitor.

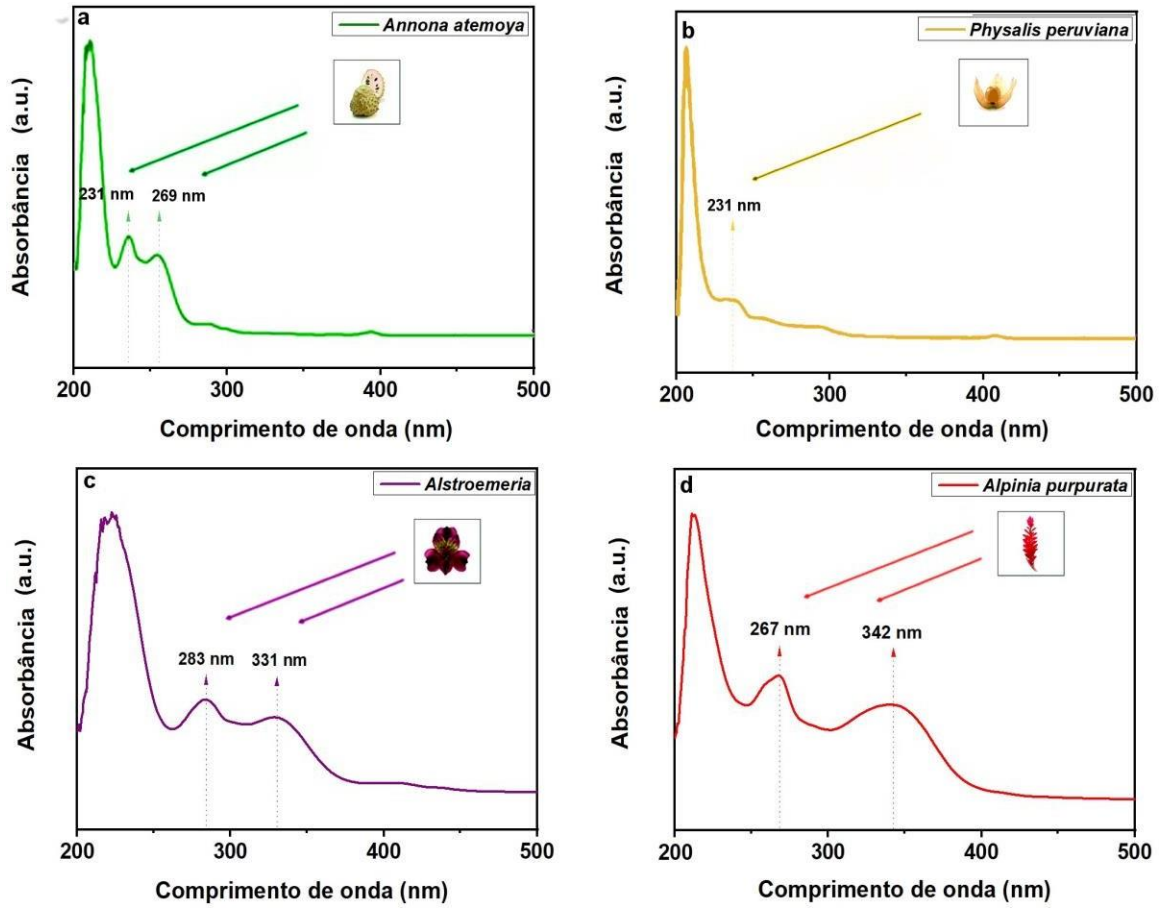


Figura 40 - Absorção UV dos corantes de: (a) *Annona atemoya*; (b) *Physalis peruviana*; (c) *Alstroemeria* e (d) *Alpinia purpurata*.

Através dos comprimentos de onda observados no ultravioleta-visível (UV-Vis), é possível avaliar a transição de absorção entre o estado natural e excitado, bem como a quantidade de energia luminosa absorvida pelas moléculas dos corantes. A Figura 40 ilustra os espectros de absorção UV-Vis de corantes extraídos dos quatro corantes concentrados no estudo. Na Figura 40 (a), podem ser identificados picos em 231 nm e 269 nm para o caso de *Annona atemoya*. Na Figura 40 (b), referente a *Physalis peruviana*, é observada um pico em 231 nm. Na Figura 40 (c), destacam-se os picos em 283 nm e 331 nm para o caso de *Alstroemeria*, enquanto na Figura 40 (d), referente a *Alpinia purpurata*, observa-se uma ampla faixa espectral nas bandas de 267 nm e 342 nm.

A região entre 231 nm e 267 nm corresponde à faixa espectral da molécula de antocianina, essencial para a fotossensibilização em células solares [96]. Essa molécula fundamental também pode ser encontrada nas flores, além das frutas. É relevante destacar que, das quatro amostras investigadas neste estudo, todas apresentam propriedades de absorção na região ultravioleta, que poderão ser modificadas no futuro com a adição de uma amostra cuja observação seja conhecida na região visível. Essa mudança pode ampliar a região de compreensão no espectro, influenciando diretamente na eficiência da energia gerada pela célula construída a partir deste corante.

4.3. Caracterização Eletroquímica

Os ensaios experimentais de caracterização eletroquímica desempenham um papel fundamental na análise e compreensão das propriedades elétricas e eletroquímicas de materiais. Esses ensaios envolvem o uso de técnicas específicas para investigar como os materiais interagem com correntes elétricas e potenciais elétricos em diferentes condições. Foram realizados ensaios experimentais eletroquímicos com o propósito de encontrar parâmetros fotovoltaicos das DSSC's. Os parâmetros de: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Curva Característica de Densidade de Corrente versus Tensão (J-V) e Curva de Potência versus tensão (P-V) das DSSC's foram determinadas.

A EIS investiga a resposta de um sistema a pequenas variações de potencial alternado. Isso fornece informações sobre a resistência elétrica e capacidade do material em diferentes frequências, permitindo a análise de processos de transferência de carga e transporte iônico. As curvas JV e PV foram plotadas, após cerca de 5 minutos de iluminação de cada célula, permitindo a análise do desempenho elétrico da célula solar. Parâmetros importantes, como a eficiência de conversão, a corrente de curto-circuito (Isc), a tensão de circuito aberto (Voc) e a eficiência de preenchimento (FF), podem ser determinados a partir dessas curvas. A área irradiada foi de cerca de 400 mm² e os dados foram processados pelo

software IviumSoft®, utilizando o multi-potenciostato (IVIUM Compactstat) em conjunto com um solarímetro digital portátil (EKO® MS-01), visto na Figura 41



Figura 41 - Multi-potenciostato em conjunto com o simulador solar do LaFEA.

Para a caracterização foi utilizado um multi-potenciostato (IVIUM Compactstat) conectado ao simulador solar (Ivisun® IVIUM Technologies) e um computador para aquisição dos dados. O multi-potenciostato é um dispositivo eletrônico responsável de estabelecer a varredura da célula eletroquímica, que ao mesmo tempo realizar a leitura da corrente proveniente da reação. Também é adequado para aplicações como testes de bateria, medições de corrosão e aplicações de pesquisa eletroquímica. Possui alta potência de ± 5W e baixas faixas de corrente, até 1 pA em escala completa. O simulador solar produz uma luz artificial com intensidade de luz de 100 W/m^2, e foi utilizado para as caracterizações das células no qual foram estabelecidos espaçamentos em suas laterais com o intuito de conectá-las ao potenciostato.

4.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Para investigar as propriedades elétricas e eletroquímicas das interfaces dos fotoanodos de TiO_2 sensibilizados por corantes, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. O EIS é um método experimental que mede impedância em um sistema eletroquímico em uma faixa de frequências entre poucos mHz e alguns MHz [97]. Através do uso do EIS, é possível identificar e estudar as impedâncias internas associadas as células fabricadas.

Em um gráfico de impedância, a resistência é representada no eixo real (parte real da impedância), enquanto a reatância é indicada no eixo imaginário (parte imaginária da impedância). A relação entre essas duas componentes é crucial para compreender o comportamento do sistema sob estudo. Em situações em que o sistema se assemelha a um circuito RC em série, a resistência é dominante em baixas frequências de excitação. Isso indica que o sistema tem uma resposta lenta a variações na frequência, sendo principalmente controlado pela resistência. No contexto eletroquímico, isso pode refletir processos como a difusão de íons ou a transferência de carga nas interfaces eletrodo-eletrólito.

Por outro lado, quando o sistema se comporta de forma semelhante a um circuito RC em paralelo, a reatância prevalece, especialmente em altas frequências. Isso sugere que o sistema responde rapidamente a mudanças na frequência de excitação, sendo dominado pela reatância. Em sistemas eletroquímicos, essa região é frequentemente associada a capacitância e a processos de armazenamento de carga, como a acumulação de carga em dupla camada elétrica em eletrodos.

Por meio do diagrama de *Nyquist* na Figura 42 e Figura 43 é possível notar a formação de oito semicírculos para as células de *Anonna atemoya* e *Physalis peruviana* respectivamente. Para observar a resposta em frequência de um sistema foram formadas por duas curvas de impedância, uma fazendo a representação do comportamento da célula definido como “Fitted”, e outra refere-se da resposta em frequência gerada como resultado experimental na saída da célula determinada como “Experimental”.

Para avaliar a resistência apresentada por cada fotossensibilizador, foram realizadas as caracterizações das impedâncias eletroquímicas pelo modelo de *Nyquist* dos corantes realizados com solvente de etanol, sendo possível observar através da Figura 44 que a célula solar *Alpinia purpurata* apresentou um semicírculo resistivo muito superior aos demais corantes e o semicírculo do corante de *Annona atemoya* apresentou a menor resistência dentre os corantes feito com etanol, deste modo confirmando sua melhor eficiência perante aos demais corantes estudados no trabalho.

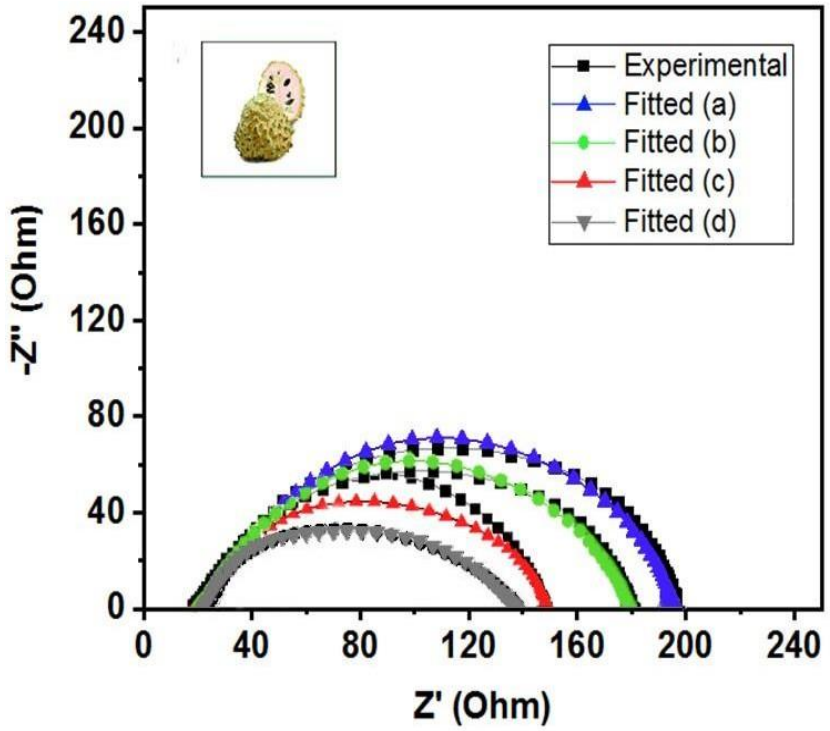
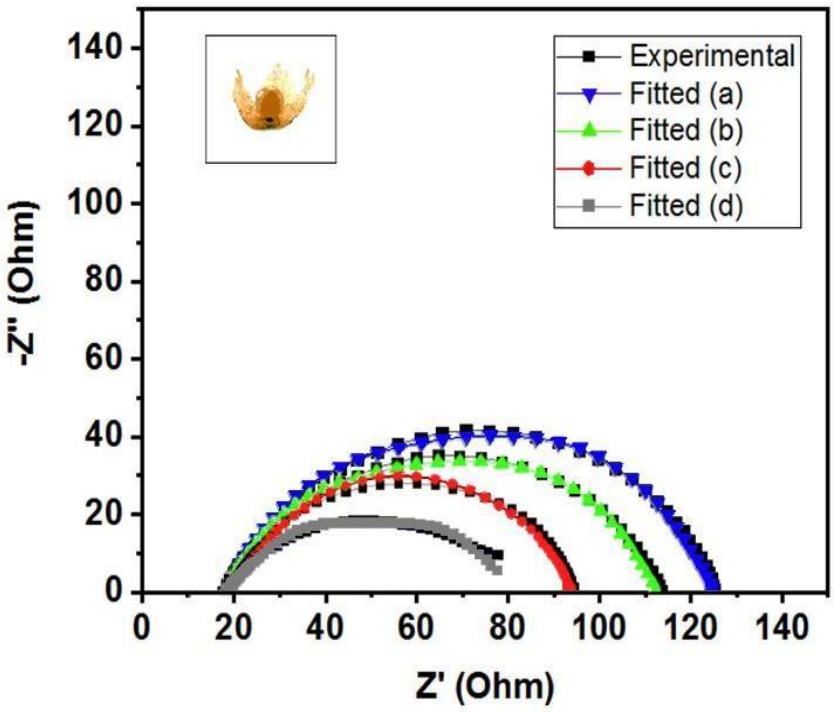


Figura 42 - Curvas representadas pelo eixo real da impedância (Z') x eixo imaginário da impedância (-Z'') dos corantes de atemoia: (a) Água destilada; (b) Álcool Isopropílico; (c) Etanol e (d) Metanol



.

Figura 43 - Curvas representadas pelo eixo real da impedância (Z') x eixo imaginário da impedância (-Z'') dos corantes de physalis: (a) Água destilada; (b) Álcool Isopropílico; (c) Etanol e (d) Metanol.

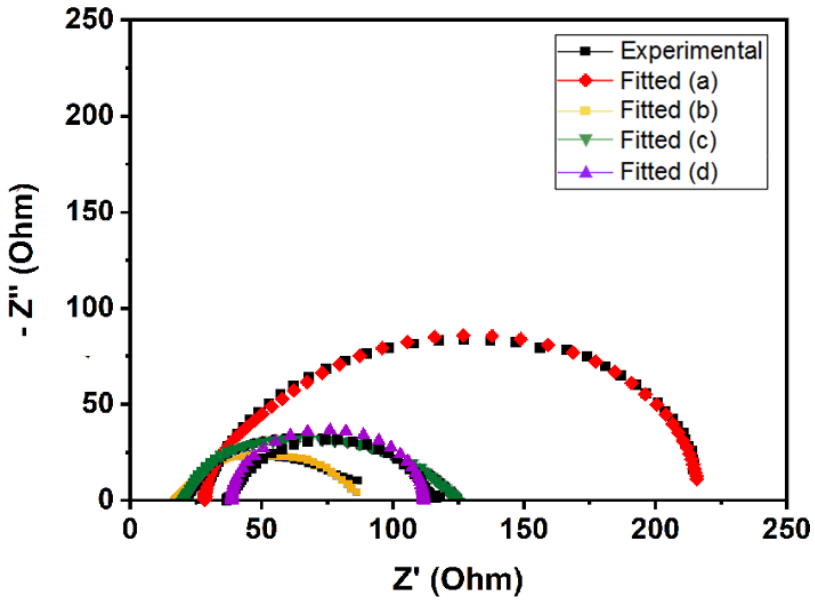


Figura 44 - Curvas de Impedância dos corantes de: (a) *Alpinia purpurata*; (b) *Alstroemeria*; (c) *Annona atemoya* e (d) *Physalis peruviana*.

Quando a frequência atingiu valores muito baixos, o processo que ocorreu indicou difusão *nerstiana* no eletrólito I^{-}/I^{3}, este processo de transferência de carga eletrônica com os íons I^{3-} ocorreu na interface semicondutor/eletrólito e não foi possível observar nos diagramas [98, 99]. Uma diminuição do diâmetro dos semicírculos na região de frequência intermediaria foi observada com a análise feita com a *Alpinia purpurata*. Isso indica que os parâmetros de resistência à transferência de carga na interface óxido/eletrólito e a resistência à difusão de carga na banda de condução foram diminuídos [100]. Os valores dos parâmetros encontrados no software simulador solar IVIUM são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de cada elemento do circuito equivalente da Fig. 45 com seus respectivos erros associados.

Parâmetros	*Annona atemoya*	*Physalis peruviana*	*Alpinia purpurata*	*Alstroemeria*
$R_s(\Omega)$	10,1±1,1	29,7±0,8	28,34 ± 0.53	38,56 ± 0.78
$R_1(\Omega)$	12,3±0,5	38,5±1,2	163,6 ± 1.50	73,16 ± 1.27
$R_2(\Omega)$	15,7±0,7	42,3±2,5	24,5 ± 9.85	15,75±0.21
$R_3(\Omega)$	13,1±0,8	41,8±1,4	87,3 ± 8.26	61 ± 1.21
$C_1(\mu F)$	0,061±0,008	0,012±0,005	64,36 ± 3.63	44,29 ± 2.88
$C_2(\mu F)$	0,048±0,012	0,031±0,008	71,75 ± 4.15	144,28±3.01
$C_3(\mu F)$	0,053±0,009	0,009±0,007	93,45± 5.29	87,43±3.43

No circuito equivalente da Figura 45 apresentamos o circuito elétrico correspondente aos fotossensibilizadores experimentais e direcionados, mostrando os respectivos valores dos componentes de cada circuito na Tabela 5. É possível medir as impedâncias internas associadas a cada uma das células fabricadas. Cada célula foi modelada no software simulador solar IVIUM para que apresentasse o menor erro possível entre Experimental e Ajustado.

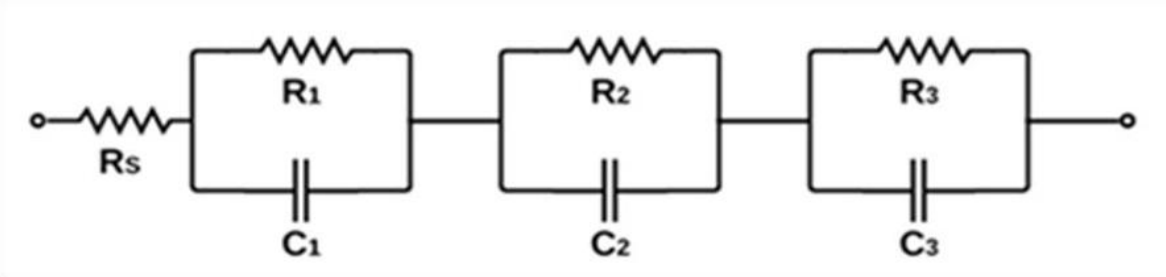


Figura 45 - Circuito equivalente correspondente as DSSC's[89].

4.3.2. Curva Característica das DSSC's (J-V)

Para realização das caracterizações de performances fotovoltaicas em DSSC's foi utilizado um multi-potenciostato em conjunto a um simulador solar em que fornece parâmetros necessários para o ensaio de caracterização eletroquímica. A partir deste, foi construída a curva de densidade de corrente de curto-circuito em função do potencial (J–V) e da potência máxima (P_{max}) também em função do potencial (P-V).

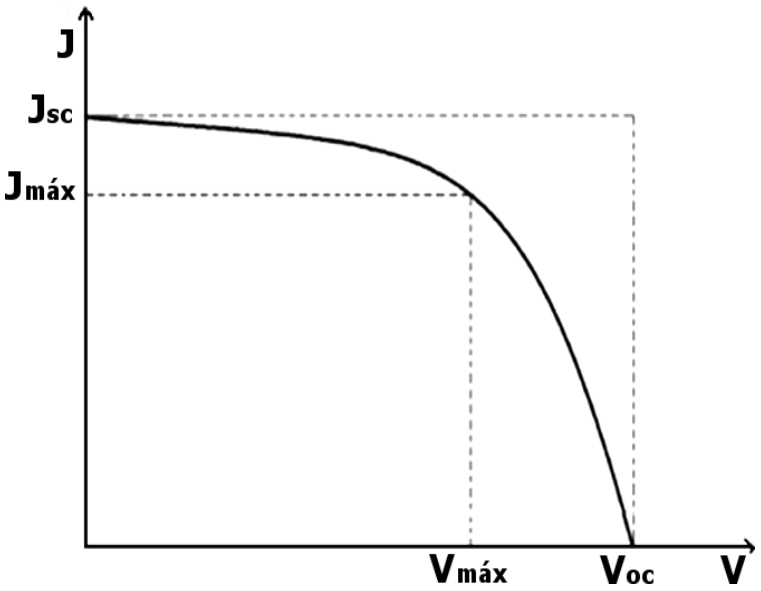


Figura 46 - Comportamento de uma curva J-V ideal [89].

Através da curva J-V ideal, visto na Figura 46, é possível verificar:

- A densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), constituindo-se a corrente medida quando a tensão é zero;
- A densidade de corrente máxima (J_{max}), demonstra a corrente equivalente a máxima potência que a célula solar pode oferecer;
- A tensão máxima (V_{max}), indica a tensão equivalente a máxima potência que a célula solar pode oferecer;
- A tensão de circuito aberto (V_{oc}), sendo a tensão medida quando a corrente é zero;
- O fator de preenchimento (FF) e outro importante parâmetro para medir o desempenho de uma célula solar, que representa um índice de perda de geração elétrica.
- O *FF* mostra o quanto a potência máxima (produto entre J_{max} e V_{max} se aproxima do produto entre a J_{sc} e a V_{oc}, ou seja, o quanto o retângulo menor se aproxima do maior. Quanto mais essa razão ficar próximo de 1 (um), mais eficiente será a célula fotovoltaica, pois o *FF* está relacionado à eficiência da célula de acordo com a Equação (9).

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \tag{9}$$

O valor de eficiência (η) ou rendimento de uma DSSC's caracteriza o uso da energia luminosa para gerar eletricidade, e a potência solar incidente na célula em W/cm^2 (Potência de Incidência (P_{inc})), conforme a Equação (10):

$$\eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \tag{10}$$

A construção dos gráficos corrente-tensão, bem como os cálculos para determinar as tensões e correntes de potência máxima, fator de preenchimento e eficiência, foram utilizados com o software computacional Ivium®.

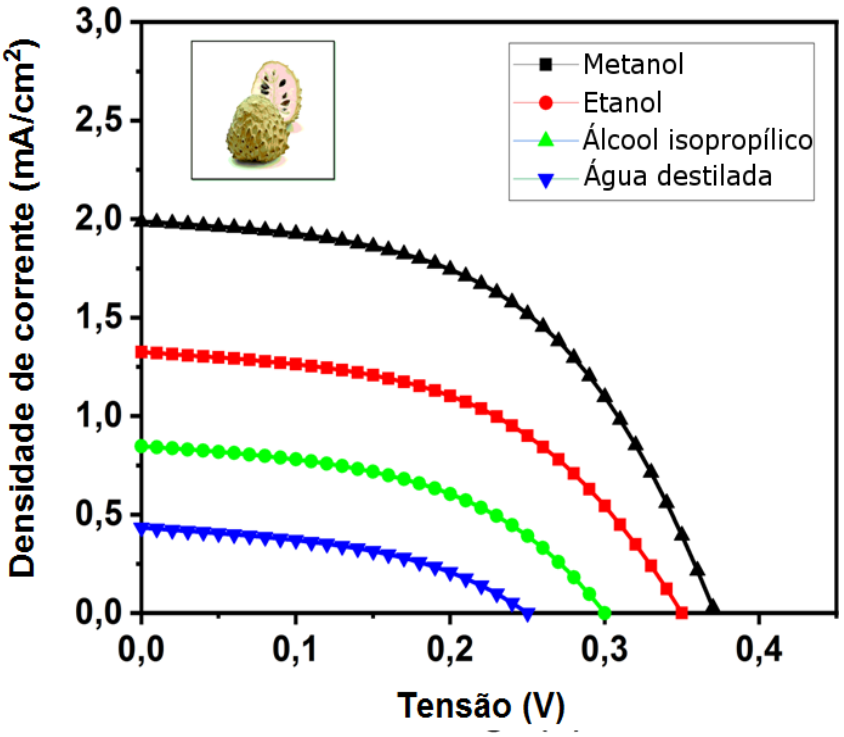


Figura 47 - Curvas J-V do corante de *Annona atemoya*.

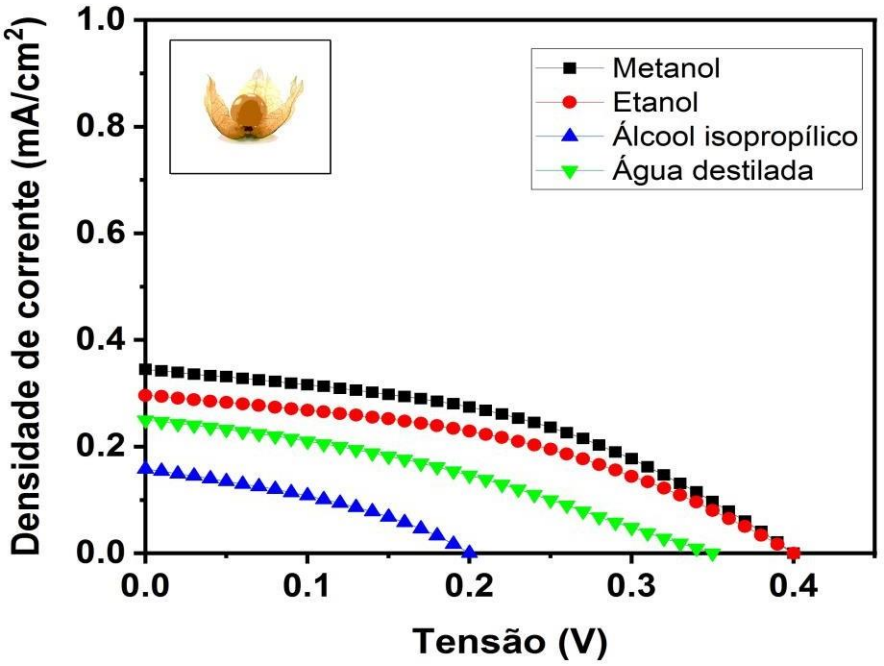


Figura 48 - Curvas J-V do corante de Phisalis peruviana.

As curvas J-V típicas para o dispositivo de *Annona atemoya* em estudo são mostradas na Figura 47, onde é possível observar que a comparação entre os solventes da célula, o

Metanol apresentou os melhores valores de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}) e tensão de circuito aberto (V_{max}) respectivamente de 2,159 mA/cm^2 e 0,49 V e para as células de *Physalis peruviana* foram menores, com valores de 0,342 mA/cm^2 e 0,55 V, como visto na Figura 48. Considerando os valores de tensão, observamos que os resultados apresentam uma mudança significativa para a célula *Annona atemoya*. Esta célula possui um *FF* de 0,51 e a eficiência final de conversão de energia atingiu o resultado de 2,15%, valor superior ao da *Physalis peruviana*, que chega a 0,27 de Fator de Preenchimento e 0,34% de eficiência.

Na Figura 49, foram plotados alguns gráficos considerando a densidade versus tensão dos corantes criados com o uso do metanol, no qual foram acrescentadas as curvas de *Alpinia purpurata* e *Annona atemoya* a efeito de comparação. Destaca-se o resultado da *Annona atemoya* e *Alstroemeria* com eficiência final de conversão de energia atingindo o resultado de 2,15% e 1,75% respectivamente, valor superior ao da *Physalis peruviana e da Alpinia purpurata*, que possuem 0,34% e 0,65% de eficiência respectivamente.

Estes resultados estão relacionados à quantidade de moléculas de corante adsorvidas no oxido semicondutor de TiO_2 na superfície, a estrutura dos corantes utilizados, eficiência de coleta de luz e capacidade de injeção de elétrons do corante que influencia a quantidade de elétrons foto-excitados e, em consequência, a densidade da foto-corrente.

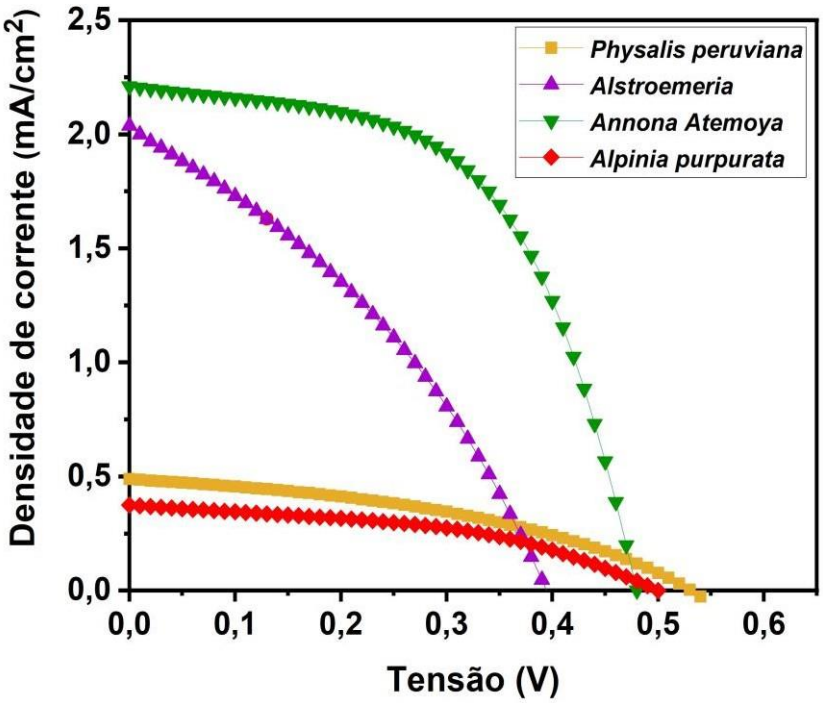


Figura 49 - Curvas J-V dos melhores corantes utilizados com solvente de metanol.

O uso do metanol junto ao composto orgânico no que se refere a solubilidade, aparentemente o fato da molécula de metanol possuir uma parte apolar e uma extremidade

polar, o grupo OH (grupo característicos dos álcoois) pode ter contribuído na mistura junto ao corante [101]. O etanol que obteve o segundo melhor resultado com ambos os corantes, também é infinitamente solúvel na água, pois possui moléculas pequenas com o grupo OH dos álcoois, suas moléculas formam ligações de hidrogênio com a água. Este comportamento apresenta uma dependência da solubilidade com a diminuição da polaridade da molécula do álcool. Devido a esta relação com a polaridade do álcool, o metanol apresenta capacidade de extrair os solutos estudados muito superior à do álcool isopropílico e água destilada [102].

4.3.3. Curva Característica das DSSC's (P-V)

A representação da potência máxima ideal gerada em uma célula solar em função da tensão é um aspecto fundamental na avaliação do desempenho elétrico dessas células. Ela é apresentada em um gráfico que relaciona a potência gerada (P) com a tensão aplicada (V). Essa curva, chamada de Curva de Potência versus Tensão (PV), é essencial para compreender como uma célula responde sob diferentes condições e quais configurações elétricas são cruciais para sua eficiência.

A Figura 50 mostra o comportamento da curva de potência em função da tensão gerada. A Curva PV tem um formato característico que se assemelha a um sino deitado. Isso significa que a potência gerada pela célula é zero tanto em intensidade muito baixa quanto em intensidade muito alta de tensão. O ponto mais alto dessa curva representa a potência máxima que uma célula pode gerar, sendo conhecido como Ponto de Potência Máxima (Pmax). Neste ponto, a célula está operando na combinação ideal de tensão e corrente para maximizar a potência.

A potência máxima (P_{max}) trata-se da potência que uma célula solar pode fornecer em relação a tensão em que ela está consumindo ao longo do período. No gráfico P x V, diferentemente do gráfico J x V, é necessário calcular o valor da potência máxima (P_{max}), utilizando os resultados obtidos da tensão máxima (V_{max}) e corrente máxima (I_{max}).

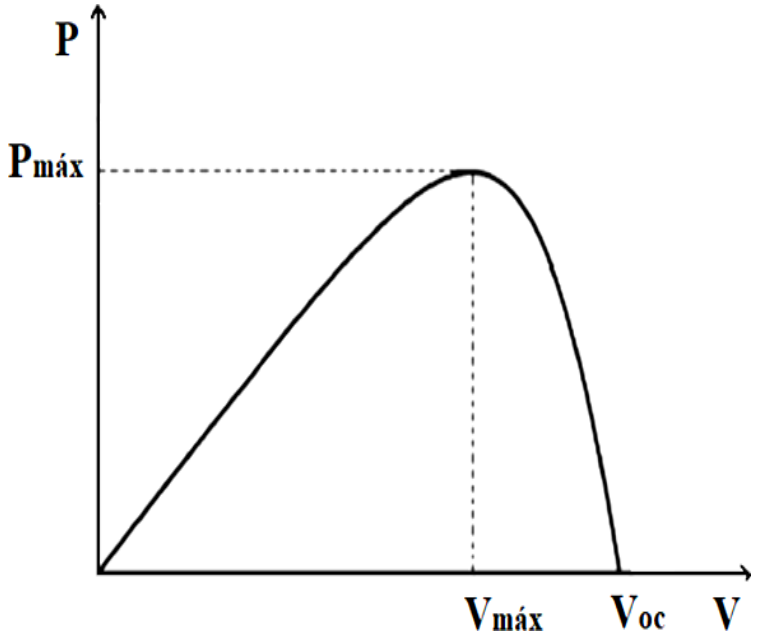


Figura 50 - Representação da potência máxima ideal gerada na célula em função de sua tensão [89].

Os resultados obtidos para as curvas de potência versus tensão para DSSC's provenientes dos diferentes corantes das frutas *atemoia* e *phisalys* são mostrados na Figura 51 e Figura 52 respectivamente. E possível verificar que a curva P-V para o corante de atemoia obteve o máximo de potência com o solvente de metanol próximo de 0,4 mW, no qual possuíram a mesma ordem de relevância dos solventes da curva J-V, tanto o solvente de metanol, quanto o de etanol estiveram próximos da curva de potência máxima ideal.

Para o corante da physalis, pode-se verificar que inicialmente, os solventes de metanol e etanol apresentaram comportamentos semelhantes por volta de 0,4 V. O solvente de Álcool Isopropílico e principalmente a DSSC'S com solvente de água destilada não apresentaram curvas com potência elevada.

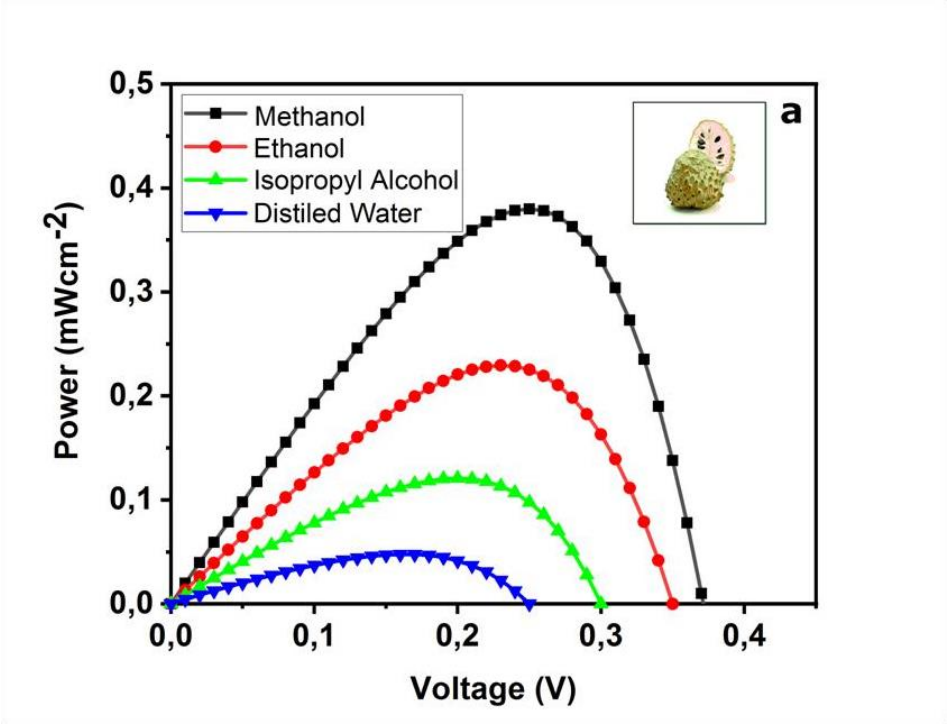


Figura 51 - Curvas de Potência dos corantes de *Annona atemoya.*

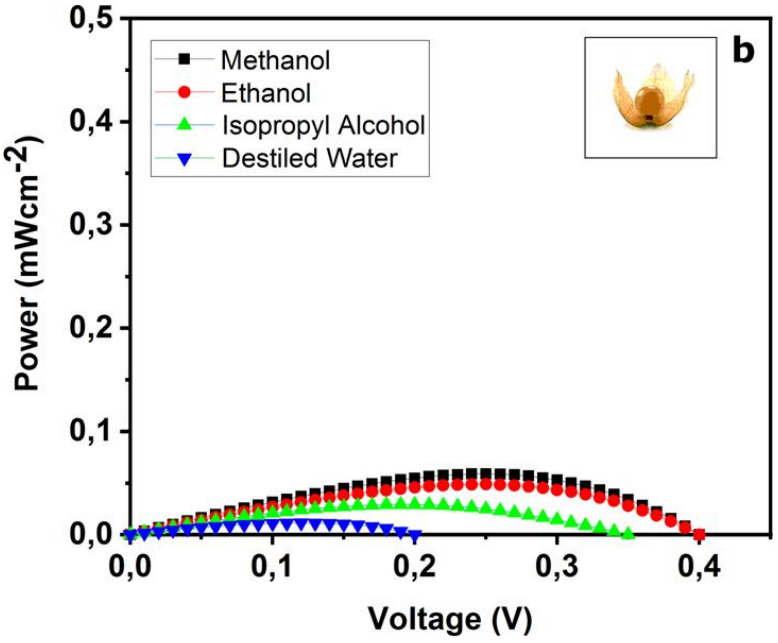


Figura 52 - Curvas de Potência dos corantes de *Physalis peruviana.*

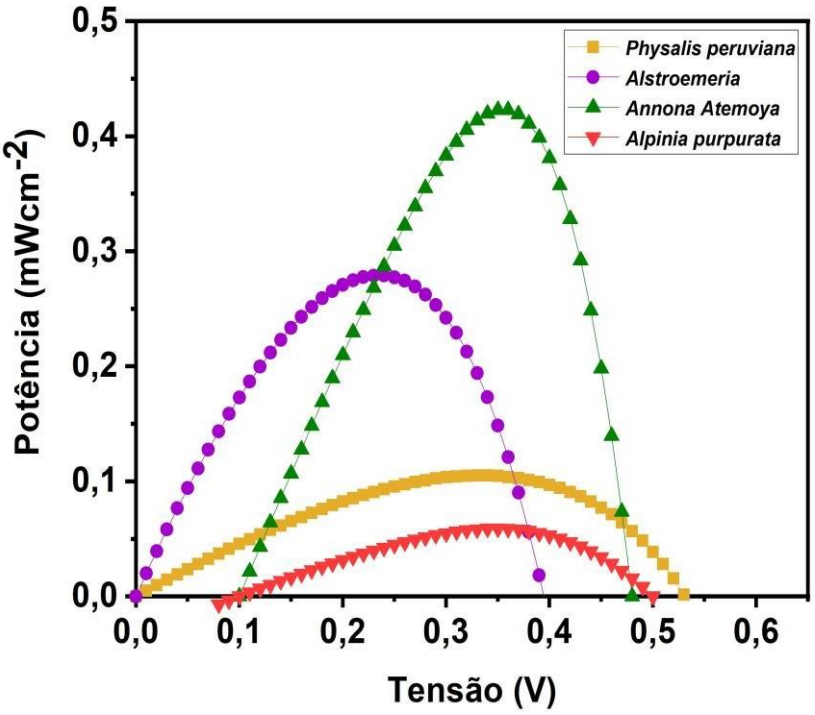


Figura 53 - Curvas de Potência dos corantes de feitos com solvente de metanol.

Pode-se observar na Figura 53 que a potência máxima fornecida pelo DSSC's sensibilizado pela *Alstroemeria* teve um aproveitamento de pouco mais que o dobro da *Alpinia purpurata*, tendo respectivamente valores de 0,278 mW/cm^2 e 0,10506 mW/cm^2.

Tabela 4 – Comparação dos parâmetros foto eletroquímicos encontrado nas DSSC's realizadas neste trabalho.

Corante	*Jsc (Ma cm^{-2})*	*Jmax (Ma cm^{-2})*	*Vmax (V)*	*Voc (V)*	*FF*	*η (%)*	*Pmax (mW)*
Atemoia - Metanol	2,159	1,691	0,25	0,37	0,529	2,102	0,105
Atemoia - Etanol	0,063	0,049	0,39	0,50	0,618	0,194	0,121
Atemoia – Álcool	0,064	0,052	0,41	0,56	0,598	0,214	0,133
Atemoia – Água d.	0,433	0,298	0,16	0,24	0,458	0,298	0,047
Physalis - Metanol	0,345	0,236	0,25	0,39	0,438	0,368	0,059
Physalis - Etanol	0,296	0,195	0,25	0,39	0,422	0,304	0.048
Physalis – Álcool	0,25	0,154	0,19	0,34	0,344	0,182	0,029
Physalis – Água d.	0,158	0,125	0,07	0,19	0,291	0,054	0,011
Alstro. - Etanol	2,04	1,541	0,21	0,39	0,35	1,74	0,97
Alpinia - Etanol	0,49	0,345	0,17	0,53	0,40	0,65	0.058

A Tabela 4 exibe o resultado das propriedades fotovoltaicas das DSSC's encontradas nas células de *Phisalys peruviana, Annona atemoya, Alstroemeria e Alpinia purpurata* respectivamente, com os diferentes solventes. Podemos observar que o solvente de metanol se destacou dentre os demais solventes de etanol, álcool isopropílico e água destilada como corante natural em ambas as frutas utilizadas para o estudo. Foram criadas duas células de cada ensaio apresentado para confirmar a veracidade dos parâmetros obtidos, sendo que, a maioria dos resultados variaram em apenas centésimos, minimizando possíveis erros experimentais. Alguns dos fatores que explicam este resultado é pelo fato do metanol ser um excelente solvente e o torna mais adequado para uso na indústria e produtos de consumo, ele também pode se dissolver em substâncias polares e não polares, sendo o menos tóxico dos álcoois [103].

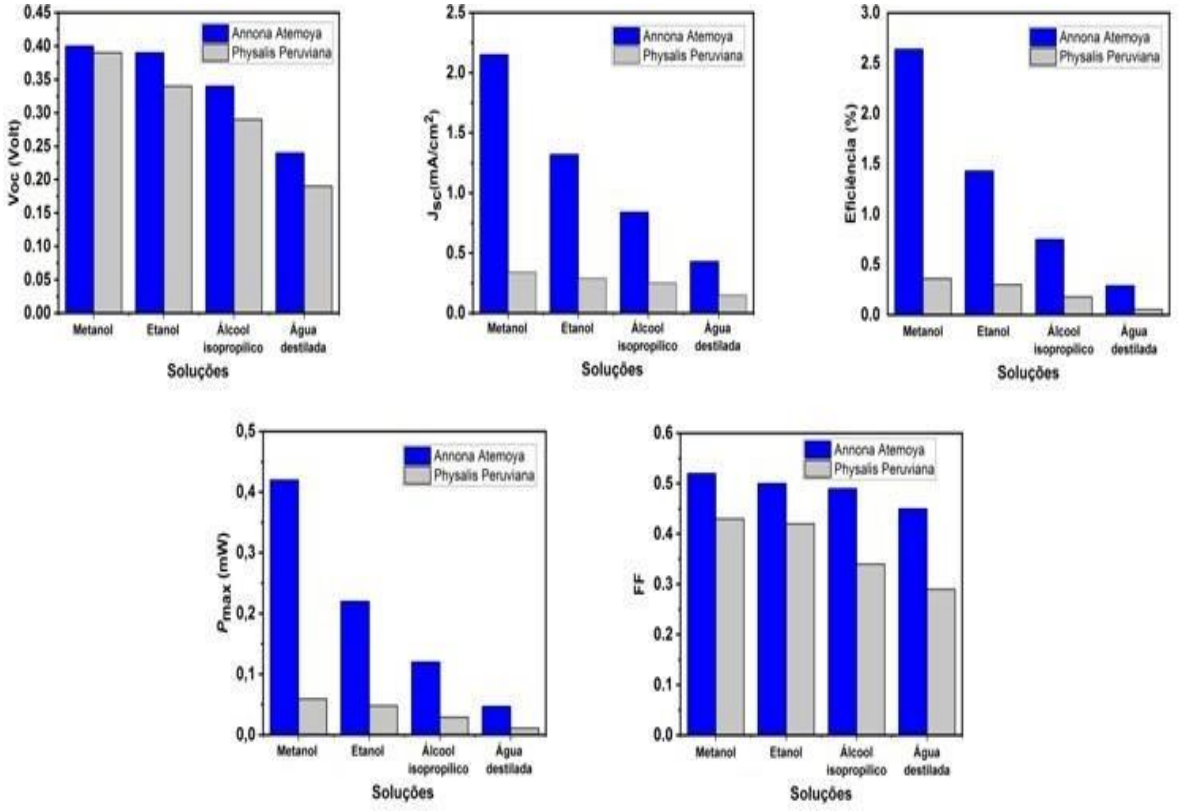


Figura 54 - Curvas J-V do corante de *Physalis peruviana* e *Annona atemoya*.

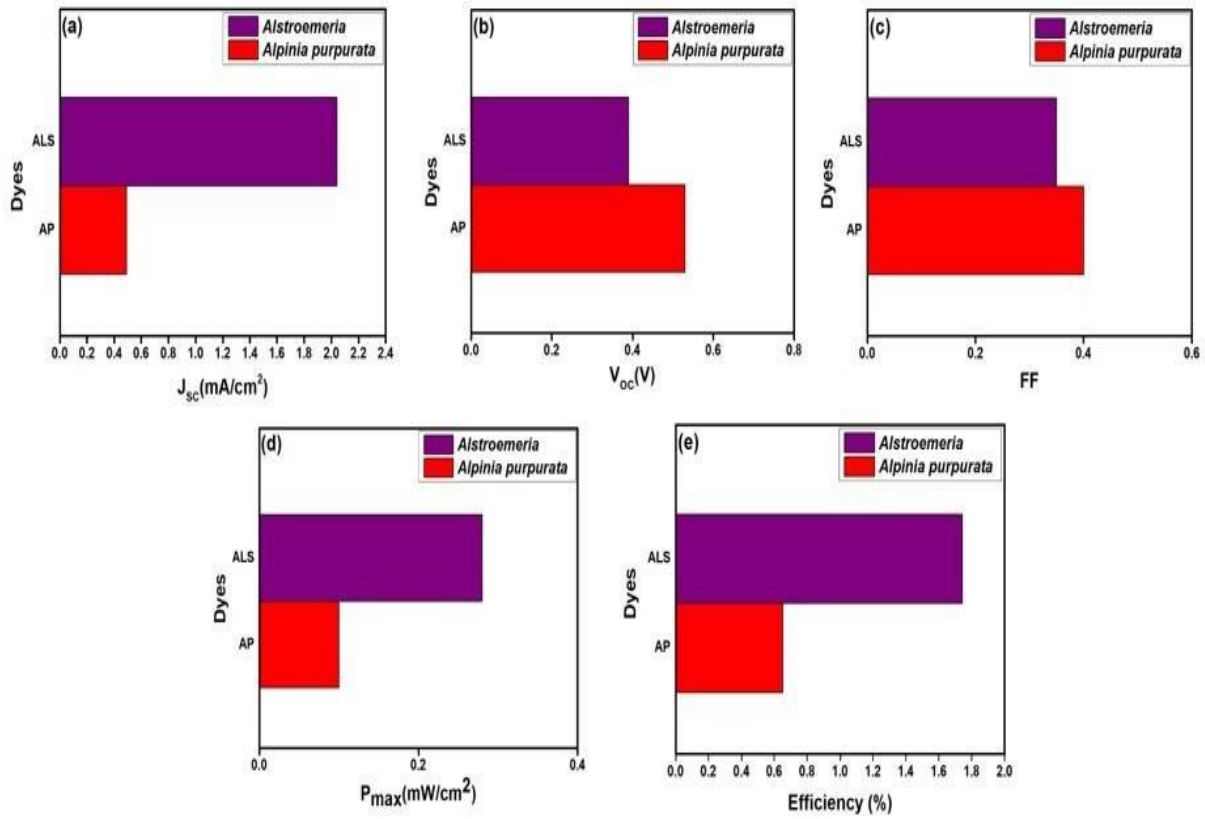


Figura 55 - Curvas J-V do corante de *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata*.

A Figura 54 e a Figura 55 mostra a comparação gráfica entre os principais parâmetros encontrados entre as amostras de *Annona atemoya*, *Physalis peruviana* e a comparação entre as amostras de *Alstroemeria* e *Alpinia purpurata* usando o solvente de metanol. Entre as células solares produzidas com corantes, a maior eficiência foi observada na célula fabricada com corante de atemoia. Isso pode ser explicado pelo maior *bandgap* e pela alta absorção do espectro visível desse corante [104]. Devido a essa alta absorção, uma quantidade maior de moléculas de corante é excitada pela radiação incidente, levando a produção de uma corrente maior do que a exibida por corantes que possuem menor absorção no espectro visível [105].

Tabela 5 – Comparação dos parâmetros foto eletroquímicos encontrado nas DSSC's realizadas No LaFEA.

Corante	*Voc* (V)	*FF*	*η* (%)	Referência
Malus Domestica	0,52	0,49	0,95	[47]
Passiflora Edulis	0,51	0,32	0,52	[47]
Cocos Nucifera	0,34	0,34	0,16	[47]
Musa	0,31	0,34	0,10	[47]
Roxo Grafite	0,48	0,574	0,133	[78]
Amarelo Grafite	0,50	0,618	0,194	[78]
Amarelo Platina	0,56	0,598	0,214	[78]
Vinho Grafite	0,62	0,65	0,33	[78]
Vinho Platina	0,65	0,80	0,52	[78]
Lantana	0,48	0,40	0,48	[103]
Thunbergia Erecta	0,55	0,40	0,37	[69]

Podemos observar na Tabela 5, parâmetros fotovoltaicos de diversos corantes naturais feitos ao longo dos anos pelo grupo do LaFEA e a eficiência da *Annona atemoya* obtida foi superior em comparação a todos estudos anteriores. No caso da *Physalis peruviana*, o resultado ficou abaixo de algumas amostras dos trabalhos de [47], mas acima do trabalho de [103]. Os três principais fatores que ocorreram para que houvesse um aumento significativo da eficiência no presente trabalho, principalmente no caso do corante de *Annona atemoya*, em comparação a todos os valores da literatura devem-se principalmente:

1. Novo eletrólito contendo polietilenoglicol, acetonitrila, iodine e iodeto de potássio, proporcionando uma melhora no transporte dos elétrons nas células;
2. Nova forma de deposição do TiO_2 através da técnica *spin coater*, melhorando o espalhamento da solução de TiO_2 no eletrodo.
3. Troca do substrato de vidro ITO pelo substrato de vidro FTO, melhorando a resistência química da célula.

Como dito anteriormente, o extrato do corante de *Phisalys peruviana* não apresentou uma eficiência de acordo com as melhores da literatura. Os principais motivos para sua perda de eficiência são:

1. Medição imprecisa das soluções e soluto (casca da fruta), ocorrendo uma diminuição da antocianina na amostra;
2. Deposição da solução de TiO_2 na superfície do substrato de vidro FTO pode não ter ficado devidamente uniforme prejudicando a sensibilização do corante;

3. Presença de impureza nos eletrodos quando foi feita as análises de caracterização ótica, estrutural e morfológica da célula;

4. Desempenho fotossensibilizante inferior devido a menor transferência de carga entre a molécula do corante antocianina e a superfície do óxido.

Na Tabela 6 é realizada uma comparação entre diversas células construídas com corantes naturais, da literatura, mostrando os valores da faixa de eficiências obtidas pelas DSSC's. Se compararmos esses valores, com resultados inéditos deste trabalho, utilizando os corantes *Annona atemoya* e com *Physalis peruviana* da Tabela 6 vemos que nossas eficiências estão de acordo com a literatura para as células solares orgânicas que apresentaram baixas eficiências.

Tabela 6 - Parâmetros fotovoltaicos de diversos corantes sensibilizados.

Corante	*Jsc* (mA cm^{-2})	*Voc* (V)	*FF*	*η* (%)	Ref.
Lithospermum	0,14	0,33	0,58	0,03	[106]
Prunus armeniaca	0,77	0,62	0,55	0,26	[107]
Salvia sclarea	0,10	0,37	0,54	0,02	[108]
Berberis integerrima	0,004	0,56	0,53	0,01	[109]
Saraca asoca	0,27	0,55	0,4	0,09	[110]
Plinia cauliflora	0,38	0,41	0,29	0,13	[111]
Spathodea campanulata	0,67	0,50	0,69	0,20	[111]
Carica papaia	0,65	0,50	0,60	0,20	[112]
Norbixin	0,38	0,53	0,64	0,13	[112]
Aristotelia chirenses	0,37	0,43	0,50	0,14	[113]
Morus nigra	0,56	0,47	0,67	0,18	[114]
Ivy gourd	0,24	0,64	0,49	0,08	[115]
Bougainvillea	2.10	0,30	0,57	0,36	[116]
Sicilian Indian	2,70	0,38	0,54	0,50	[116]
Perilla	1,36	0,52	0,69	0,50	[116]
Citrus reticulata	0,74	0,59	0,63	0,28	[117]
Petunia	0,85	0,61	0,60	0,32	[118]
Rosa x grandiflora	0,74	0,60	0,57	0,26	[119]
Violet	1,02	0,49	0,64	0,33	[120]
Begonia	0,63	0,53	0,72	0,24	[121]
Flowery knotweed	0,60	0,55	0,62	0,21	[122]
Lily	0,51	0,49	0,67	0,17	[123]

Fructus lycii	0,53	0,68	0,46	0,17	[123]
Mangosteen pericap	2,69	0,68	0,63	1,17	[123]
Bauhinia tree	0,96	0.57	0,66	0,36	[123]
Rhododendron	1,61	0,58	0,61	0,57	[123]
Chinese rose	0,90	0,48	0,62	0,27	[123]
Cofee	0,85	0,55	0,68	0,33	[123]
Marigold	0,51	0,54	0,83	0,23	[123]
Lithospermum	0,14	0,33	0,58	0,03	[123]
Rose	0,97	0,59	0,66	0,38	[123]
Mixed rosella blue	0,82	0,38	0,47	0,15	[123]
Annatto	0,53	0,56	0,66	0,19	[123]
Bixin	1,10	0,57	0,59	0,37	[123]
Norbixin	0,38	0,53	0,64	0,13	[123]
Crocin	0,45	0,58	0,60	0,16	[124]
Crocetin	2,84	0,43	0,46	0,56	[124]
Nerium olender	2,46	0,41	0,59	0,59	[125]
Hibiscus rosasinesis	4,04	0,40	0,63	1,02	[126]
Hibiscus surattensis	5,45	0,39	0,54	1,14	[127]
Ixora macrothyrsa	1,31	0,40	0,57	0,30	[127]
Sesbania grandiflora	4,40	0,41	0,57	1,02	[127]
Vaccinium myrtillus	1,02	0,39	0,31	0,11	[127]
Plinia cauliflora	1,36	0,51	0,37	0,21	[127]
Bixa orellana	1,20	0,56	0,43	0,26	[127]
Beta vulgaria	0,50	0,46	0,52	0,12	[127]
Citrus paradisi	0,29	0,32	0,29	0,02	[128]
Citrus sinesis	0,03	0,28	0,30	0,01	[128]
Citrus limonun	0,04	0,29	0,28	0,004	[128]
Citrus tangelo	0,26	0,30	0,26	0,02	[128]
Ficus carica	2,09	0,59	0,51	0,64	[129]
Salvia officinalis	1,30	0,60	0,47	0,37	[130]
Thymus vulgaris	0,71	0,59	0,44	0,18	[131]
Mentha spicata	0,98	0,57	0,40	0,22	[132]
Ziziphus jujuba	3,18	0,65	0,51	1,07	[133]
Citrus sinensis	1,75	0,66	0,44	0,51	[134]
Brachychiton rupestris	0,80	0,57	0,35	0,16	[135]
Ocimum basilicum	1,39	0,58	0,49	0,40	[136]

Prunus cerasus	3,57	0,59	0,44	0,93	[137]
Prunus domestica	5,16	0,57	0,32	0,95	[138]
Prunus domestica subsp. syriaca	1,38	0,68	0,52	0,50	[139]
Persica	2,55	0,61	0,42	0,65	[140]
Mangifera indica	1,03	0,57	0,45	0,26	[141]
Punica granatum	0,90	0,58	0,37	0,20	[142]
Psidium guajava	2,13	0,58	0,40	0,49	[143]
O. dillenii	1,09	0,52	0,69	0,47	[144]
T. indica	0,35	0,53	0,67	0,14	[145]
Opuntia ficus-indica	7,85	0,38	0,62	1,87	[146]

Capítulo 5 - Considerações finais e Trabalhos Futuros

Verificamos nessa tese, que as células solares sensibilizadas por corantes naturais podem se tornar uma opção aos sistemas convencionais de conversão de energia solar em energia elétrica. Entretanto, é importante considerar as limitações dos DSSC's, incluindo sua eficiência moderada em comparação com outras tecnologias fotovoltaicas mais alternativas.

Entre as vantagens dos DSSC's, a transparência arquitetônica se destaca, permitindo sua integração esteticamente agradável em edifícios, janelas e dispositivos eletrônicos. Além disso, os custos de produção podem ser reduzidos devido ao uso de materiais acessíveis, como dióxido de titânio e corantes orgânicos. A flexibilidade de *design* é outra vantagem, possibilitando sua aplicação em diversas superfícies e ambientes de baixa luminosidade, o que é especialmente útil em locais com pouca incidência solar.

Na análise óptica verificou-se que as características do corante orgânico podem ser modificadas para alterar o pico de absorção do corante e suas características na célula solar, sendo possível com isso avaliar o nível de transmitância de cada corante e fazer a identificação das ligações químicas correspondentes aos seus grupos funcionais, comprovando que o extrato de corante natural contém antocianinas que são as principais composições de extratos de flores e frutas.

Foi constatado que, através da caracterização morfológica, as imagens da nano e microestrutura do óxido semicondutor de TiO_2 apresentaram resultados esperados para o processo de oxidação das DSSC's. Para uma boa adsorção do corante no substrato é necessária a presença de poros ou cavidades na nanoestrutura do filme fino, devendo ser uniforme e mesoporoso, sem que haja grandes níveis na superfície semicondutora, como verificado nesse trabalho.

Os resultados obtidos utilizando a técnica de *spin coater* indicam que o processo foi eficaz no controle do tamanho e forma das partículas. O filme fino de Platina (ácido hexacloroplatina (IV) a 10%), se apresentou uniforme em relação a sua topografia morfológica de superfície que os dois mencionados, sendo de fato uma superfície adequada parafuncionar como fotocatodo ao processo de redução.

Em todos os testes de solubilidade as DSSC's feitas com metanol apresentaram resultados mais satisfatórios que os demais solventes de etanol, álcool isopropílico e água destilada, estando acima da média de acordo com as células solares presentes na literatura, conforme apresenta a Tabela 8. Os dois corantes utilizados neste estudo com as frutas de atemoia e physalis com o solvente de metanol, obtiveram respectivamente os resultados de eficiência de conversão solar de: 2,15% e 0,34%. Como visto nos resultados da Tabela 6, as DSSC'S sensibilizadas pelo corante de atemoia também apresentou a maior eficiência de

conversão solar do Laboratório de Física Experimental e Aplicada até o momento. No entanto, as DSSC's baseados em solventes de etanol, álcool isopropílico e água destilada apresentaram menor desempenho fotovoltaico entre os dispositivos com eficiência respectivamente de 0,194%, 0,214% e 0,368% da atemoia e 0,304%, 0,182% e 0,0112% do physalis. O DSSC fabricado sensibilizado com extrato de flor de *Alstroemeria* apresentou alta eficiência solar de 1,74% e Pmax de 0,280 mW/cm^2, enquanto o DSSC fabricado sensibilizado com extrato de flor de *Alpinia purpurata* apresentou eficiência solar de 0,65% e *Pmax* de 0,100 mW/cm^2 [147]. Sendo assim, observa-se que o estudo desenvolvido neste trabalho obteve seu propósito, e mostrou-se possível, visto que as células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) são uma fonte de energia solar promissora e com baixo custo.

É importante considerar que os DSSC's têm um papel promissor na geração de energia solar, especialmente em ambientes urbanos e aplicações integradas à arquitetura. Noentanto, os desafios relacionados à eficiência e à estabilidade precisam ser superados para que essa tecnologia realize todo o seu potencial. À medida que a pesquisa e o desenvolvimento avançam, é provável que vejamos avanços avançados nos DSSC's, tornando-se uma opção mais competitiva no cenário das energias renováveis.

Em resumo, os DSSC's têm características únicas que tornam específicas para aplicações específicas, especialmente quando a transparência e a flexibilidade de *design* são importantes. No entanto, elas enfrentam desafios de eficiência, estabilidade e aplicabilidade em comparação com outras tecnologias de células solares. Uma pesquisa contínua pode ajudar a superar esses desafios e ampliar seu potencial de uso.

Nesse ínterim, pretendemos ainda analisar outras possibilidades que possam ser aplicadas, como por exemplo: realizar a montagem de células com diferentes tipos´ de corantes naturais, oxido semicondutores e contra eletrodos buscando uma melhor eficiência; produzir substratos de filmes finos, utilizando métodos de deposição HHV através da técnica *sputtering*; fabricar células com eletrólitos em polímero em gel para melhor armazenamento de energia e contenção de vazamentos e criar dispositivos DSSC's com filmes finos maiores ou em serie a fim de gerar energia suficiente para a ligar um circuito led. Além das medidas de UV-Vis que foram mencionadas no trabalho.

Trabalho futuros

- Como trabalhos futuros, pretendemos continuar com a pesquisa iniciado no Laboratório de Física Experimental e Aplicada, principalmente com a utilização de outros corantes naturais, a procura de um melhor rendimento;

- Construir filmes finos de substrato de TiO_2, usando o equipamento de deposição de filmes finos, HHV-500 da Edward, procurando um maior controle na confecção das células e consequentemente construir células mais econômicas e competitivas ao mercado;
- Produzir células com diferentes eletrólitos, também a procura de uma melhor´ eficiência na locomoção dos elétrons nas células; e
- Fazer um protótipo com células maiores com o intuito de iluminar um conjunto de lâmpadas leds.

Referências Bibliográficas

[1] BOGDANOV, Dmitrii et al*. Low-cost renewable electricity as the key driver of the global energy transition towards sustainability*. Energy, v. 227, p. 120467, 2021.

[2] SHAFIEE, Shahriar; TOPAL, Erkan. *When will fossil fuel reserves be diminished?*. Energy policy, 2009, 37.1: 181-189.

[3] ABAS, Naeem; KALAIR, A.; KHAN, Nasrullah. *Review of fossil fuels and future energy technologies*. Futures, 2015, 69: 31-49.

[4] OMER, Abdeen Mustafa. *Energy use and environmental impacts: A general review*. Journal of renewable and Sustainable Energy, 2009, 1.5.

[5] ARMAROLI, Nicola; BALZANI, Vincenzo. *Towards an electricity-powered world*. Energy & Environmental Science, 2011, 4.9: 3193-3222.

[6] PANOS, Evangelos; DENSING, Martin; VOLKART, Kathrin. *Access to electricity in the World Energy Council's global energy scenarios: An outlook for developing regions until 2030*. Energy Strategy Reviews, 2016, 9: 28-49.

[7] DA ROSA, Antonio Robson Oliveira; GASPARIN, Fabiano Perin. *Panorama da energia solar fotovoltaica no Brasil*. Revista brasileira de energia solar, 2016, 7.2: 140-147.

[8] GASPARIN, Fernanda Bach. *A Influência de Políticas Públicas para o Progresso da Geração Solar Fotovoltaica e Diversificação da Matriz Energética Brasileira*. Revista Virtual de Química, 2022, 14.1.

[9] DE FARIAS, Marta Emília Aires Cavalcante; DE FÁTIMA MARTINS, Maria; CÂNDIDO, Gesinaldo Ataíde. *Agenda 2030 e Energias Renováveis: sinergias e desafios para alcance do desenvolvimento sustentável*. Research, Society and Development, 2021, 10.17: e13101723867-e13101723867.

[10] HERRICK, John A.; ELIAS, Cara S. *Federal Incentives for Clean Energy After Solyndra: A Post-Recovery Act Precipice*. NDL Rev., 2011, 87: 625.

[11] LUDIN, Norasikin A. et al. *Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 386-396, 2014.

[12] HAO, Sancun et al*. Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell. Solar energy*, v. 80, n. 2, p. 209-214, 2006.

[13] POLO, André Sarto; IHA, Neyde Yukie Murakami. *Blue sensitizers for solar cells: natural dyes from Calafate and Jaboticaba. Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 90, n. 13, p. 1936-1944, 2006.

[14] ZAINUDIN, S. N. F.; ABDULLAH, H.; MARKOM, M. *Electrochemical studies of tin oxide based-dye-sensitized solar cells (DSSC'S): a review*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 30, p. 5342-5356, 2019.

[15] GARCÍA-SALINAS, María José; ARIZA, María Jesús. *Optimizing a simple natural dye production method for dye-sensitized solar cells: examples for betalain (bougainvillea and beetroot extracts) and anthocyanin dyes*. Applied Sciences, v. 9, n. 12, p. 2515, 2019.

[16] AMBAPURAM, Meenakshamma et al. *Highly effective SnS composite counter electrode sandwiched bi-function CeO2: Er3+/Yb3+ assisted surface modified photoelectroded dye sensitized solar cell exceeds 9.5% efficiency*. Solar Energy, v. 207, p. 1158-1164, 2020.

[17] SUBALAKSHMI, Kumar; SENTHILSELVAN, Jayaraman. *Effect of fluorine-doped TiO_2 photoanode on electron transport, recombination dynamics and improved DSSC'S efficiency*. Solar Energy, v. 171, p. 914-928, 2018.

[18] SHAHSAVARI, Amir; AKBARI, Morteza. *Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 90: 275-291.

[19] SHANMUGAM, Vinoth et al. *Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.104, p. 35-40, 2013.

[20] MOHAMMED, Isah Kimpa; UTHMAN, Isah Kasim; MUHAMMAD, Muhammad Ndamitso*. Photoelectric characterization of dye sensitized solar cells using natural dye from pawpaw leaf and flame tree flower as sensitizers*. 2012.

[21] MAABONG, Kelebogile et al. *Natural pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells with TiO_2 thin films*. International Journal of Renewable Energy Research, v. 5, n. 2, p. 501-506, 2015.

[22] TEOLI, F. et al. *Role of pH and pigment concentration for natural dye-sensitized solar cells treated with anthocyanin extracts of common fruits*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 316, p. 24-30, 2016.

[23] CALOGERO, Giuseppe; DI MARCO, Gaetano. *Red Sicilian orange and purple eggplant fruits as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, n. 11, p. 1341-1346, 2008.

[24] CHANG, Ho; LO, Yu-Jen. *Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*. Solar energy, v. 84, n. 10, p. 1833-1837, 2010.

[25] MOZAFFARI, Sayed Ahmad; SAEIDI, Mahsa; RAHMANIAN, Reza. *Photoelectric characterization of fabricated dye-sensitized solar cell using dye extracted from red Siahkooti fruit as natural sensitizer*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 142, p. 226-231, 2015.

[26] SINGH, Lakshmi K.; KARLO, T.; PANDEY, A. *Performance of fruit extract of Melastoma malabathricum L. as sensitizer in DSSC's*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 118, p. 938-943, 2014.

[27] CALOGERO, Giuseppe et al*. Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild Sicilian prickly pear fruits*. International journal of molecular sciences, v. 11, n. 1, p. 254-267, 2010.

[28] ROSANA, NT Mary et al. *Mixed dye from nerium oleander and hibiscus flowers as a photosensitizer in dye sensitized solar cells*. International Journal of ChemTech Research, v. 6, n. 12, p. 5022-5026, 2014.

[29] TIAN, Han et al. *Hydrothermal growth of Bi2Ti2O7/TiO2 and Bi4Ti3O12/TiO2 heterostructures on highly ordered TiO_2-nanotube arrays for dye-sensitized solarcells*. Ceramics International, v. 45, n. 16, p. 20750-20757, 2019.

[30] FERREIRA, F. C. et al. *Photoelectric performance evaluation of DSSCs using the dye extracted from different color petals of Leucanthemum vulgare flowers as novel sensitizers*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 233, p. 118198, 2020.

[31] YOUSEFI, Fereshteh et al. *Foliar application of polyamines improve some morphological and physiological characteristics of rose*. Folia Horticulturae, v. 33, n. 1, p. 147-156, 2021.

[32] TOMAR, Neeraj et al. *Células solares sensibilizadas com corantes à base de complexos de rutênio: Fundamentos e tendências de pesquisa*. Energia Solar, v. 207, pág. 59-76, 2020.

[33] SAMANTA, Pabitra Narayan et al. *First-principles approach for assessing cold electron injection efficiency of dye-sensitized solar cell: Elucidation of mechanism of charge injection and recombination*. The Journal of Physical Chemistry C, v. 124, n. 5, p. 2817-2836, 2020.

[34] RYAN, M. *PGM HIGHLIGHTS: Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitized Solar Cells*. Platinum Metals Review, v. 53, n. 4, p. 216-218, 2009.

[35] KANNAN, Nadarajah; VAKEESAN, *Divagar.Solar energy for future world:-A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 62, p. 1092-1105, 2016.

[36] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. Acessado em: 30 de outubro de 2022.

[37] CHOUBEY, P. C.; OUDHIA, A.; DEWANGAN, R. *A review: Solar cell current scenario and future trends*. Recent Research in Science and Technology, v. 4, n. 8, 2012.

[38] SCHMID, Martina. *Revisiting the Definition of Solar Cell Generations*. Advanced Optical Materials, p. 2300697, 2023.

[39] CHANDER, Subhash et al. *A study on photovoltaic parameters of mono-crystalline silicon solar cell with cell temperature*. Energy Reports, v. 1, p. 104-109, 2015.

[40] DEB, Satyen K*. Dye-sensitized TiO2 thin-film solar cell research at the National Renewable Energy Laboratory (NREL)*. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 88, n. 1, p. 1-10, 2005.

[41] KOSYACHENKO, Leonid A. (Ed.). *Solar cells: thin-film technologies*. BoD–Books on Demand, 2011.

[42] GREEN, Martin A. *Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 14, n. 1-2, p. 65-70, 2002.

[43] O'REGAN, Brian; GRÄTZEL, Michael. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films*. nature, v. 353, n. 6346, p. 737, 1991.

[44] DA CONCEIÇÃO, L. R. B. et al. *Passiflora edulis and Cocos nucifera extracts as light-harvesters for efficient dye-sensitized solar cells*. In: 2020 IEEE ANDESCON. IEEE, 2020. p. 1-5.

[45] ITO, Seigo et al*. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%, Thin solid films*, v. 516, n. 14, p. 4613-4619, 2008.

[46] MAHMOUD, Mohamed S. et al. *Demonstrated photons to electron activity of S-doped TiO_2 nanofibers as photoanode in the DSSC's*, Materials Letters, v. 225, p. 77-81, 2018.

[47] CONCEIÇÃO, L. R. *Construção e Caracterização de Células Solares Fotossensibilizadas por Corantes Naturais*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca RJ. Rio de Janeiro. 2019.

[48] IFTIKHAR, Haider et al*. Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells*. Materials, v. 12, n. 12, p. 1998, 2019.

[49] RUBA, N. et al*. Recent advancement in photo-anode, dye and counter cathode in dye-sensitized solar cell: a review*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, v. 31, p. 1894-1901, 2021.

[50] SAMPAIO, D. M. *Construção e Caracterização Microestrutural, Morfológica e Eletroquímica de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais*, Tese (Doutorado em Instrumentação e Óptica Aplicada), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, RJ, e Universidade Federal Fluminense, RJ. Rio de Janeiro, 2019.

[51] CALOGERO, Giuseppe et al. *Efficient dye-sensitized solar cells using red turnip and purple wild sicilian prickly pear fruits*. International Journal of Molecular Sciences, v. 11, n. 1, p. 254-267, 2010.

[52] COST, A. *Low. High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO2 Film*, Brian O'Reagan and Michael Gräetzel. Nature, v. 353, p. 737-746, 1991.

[53] YILDIZ, Z. K. et al. *Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film TiO_2 photoanodes fabricated by spin-coating*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 368, p. 23-29, 2019.

[54] RICHHARIYA, Geetam et al. *Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, p. 705-718, 2017.DUTRA, J. L. S. et al. Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantanio dopadas com cromo e alumínio, Cerâmica, v. 64, n. 371, p. 413-417, 2018.

[55] GONG, Jiawei et al. *Review on dye-sensitized solar cells (DSSC's): Advanced techniques and research trends*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 68, p. 234-246, 2017.

[56] UĞUR, Ali et al. *Improved efficiency in dye sensitized solar cell (DSSC'S) by nano-MIL-101 (Cr) impregnated photoanode*. Zeitschrift für Naturforschung A, v. 77, n. 1, p. 93-104, 2022.

[57] AGRAWAL, Anupam, et al. *Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell*. Solar Energy, 2022, 233: 378-407.

[58] BANDARA, J.; YASOMANEE, J. P. *P-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells*. Semiconductor Science and Technology, 2006, 22.2: 20.

[59] DEVADIGA, Dheeraj, et al*. Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review*. Journal of Power Sources, 2021, 493: 229698.

[60] WANG, Wei, et al. *Chlorine-doped perovskite oxide: a platinum-free cathode for dye-sensitized solar cells*. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11.39: 35641-35652.

[61] RAHMAN, M. Y. A. *Review of graphene and its modification as cathode for dye-sensitized solar cells*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32.19: 23690-23719.

[62] THINH, Nguyen Duc, et al. *Synthesis of platinum/reduced graphene oxide composite for cathode in dye-sensitized solar cells*. Vietnam Journal of Chemistry, 2019, 57.4: 411-417.

[63] SEMALTI, Pooja; SHARMA, Shailesh Narain. *Dye sensitized solar cells (DSSCs) electrolytes and natural photo-sensitizers: a review*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2020, 20.6: 3647-3658.

[64] KIM, Ji-Hye, et al. *Toward eco-friendly dye-sensitized solar cells (DSSCs): Natural dyes and aqueous electrolytes*. Energies, 2021, 15.1: 219.

[65] SHALINI, S., et al. *Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 51: 1306-1325.

[66] HAASE, Kristina; PELLING, Andrew E. *Investigating cell mechanics with atomic force microscopy*, Journal of The Royal Society Interface, v. 12, n. 104, p. 20140970, 2015.

[67] SCHULER, Bruno et al. *Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy*, Journal of the American Chemical Society, v. 137, n. 31, p. 98709876, 2015.

[68] MEYER, Gerhard; AMER, Nabil M. *Novel optical approach to atomic force microscopy*, Applied physics letters, v. 53, n. 12, p. 1045-1047, 1988.

[69] FERREIRA, B. C. et al. *Influence of nanostructured TiO2 film thickness in dye-sensitized solar cells using naturally extracted dye from Thunbergia erecta flowers as a photosensitizer*, Optical Materials, v. 86, p. 239-246, 2018.

[70] DOS SANTOS, F. M. M. et al. *Effect of bandgap energies by various color petals of Gerbera jamesonii flower dyes as a photosensitizer on enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 33, n. 25, p. 20338-20352, 2022.

[71] MALISKA, A. M. *Microscopia Eletronica de Varredura. Apostila (Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens)*, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. Santa Catarina, 2019.

[72] SIDDIKA, Ayesha et al. *Improved performance of dye sensitized solar cell by exploration of photoanode and ruthenium based dye*. Optical Materials, v. 125, p. 112042, 2022.

[73] DENG, Hucheng et al*. Improved pore-structure characterization in shale formations with FESEM technique*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 35, p. 309-319, 2016.

[74] ALTHOMALI, Raed H. et al. *A novel Pt-free counter electrode based on MoSe2 for cost effective dye-sensitized solar cells (DSSC's): Effect of Ni doping*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 182, p. 111597, 2023.

[75] MITHARI, Pooja A. et al. *Bi2Se3 nanoparticles anchored MWCNTs: Counter electrode in a dye-sensitized solar cell*. Inorganic Chemistry Communications, p. 111449, 2023.

[76] ISMAIL, A. A.; VAN DE VOORT, F. R.; SEDMAN, *J. Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications, In: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Elsevier, p. 93-139, 1997.

[77] HOSPODAROVA,Viola; SINGOVSZKA,Eva; STEVULOVA,Nadezda. *Caracterização de fibras celulósicas por espectroscopia FTIR para posterior aplicação em materiais de construção*. Revista americana de química analítica , v. 6, pág. 303-310, 2018.

[78] FERREIRA, F. C. *Caracterização Nanoestrutural e Desempenho Fotoelétrico de Células Solares Sensibilizadas por Corantes Naturais*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca RJ. Rio de Janeiro. 2019.

[79] CHANG, Fang-Rong et al. *Bioactive acetogenins from the seeds of Annona atemoya*. Phytochemistry, v. 51, n. 7, p. 883-889, 1999.

[80] CHAMPY, Pierre. *Acetogeninas das Sementes da Pinha (Annona squamosa L.) e seus Resultados para a Saúde. In: Nozes e sementes na saúde e prevenção de doenças*. Imprensa Acadêmica, 2011. p. 429-437.

[81] DAS CHAGAS LIMA, Naiara Nascimento et al. *Acetogeninas de plantas Annonaceae: Potentes compostos antitumorais e neurotóxicos*. PharmaNutrition, v. 100295, 2022.

[82] EL-BELTAGI, Hossam S. et al. *Composição química e atividade biológica de Physalis peruviana L. Gesunde Pflanzen*, v. 71, n. 2, pág. 113-122, 2019.

[83] IVANOVA, Tanya et al. *Extratos de folhas de physalis (Physalis peruviana L.) para aplicação prospectiva em medicina e cosméticos*. Jornal alimentar ucraniano , n. 8, Edição 1, pág. 34-44, 2019.

[84] RIOS-LOZANO, Alejandro et al. *Enhancement of nutraceutical properties of goldenberry (Physalis peruviana L.) leaves through foliar application of salicylic acid during cultivation*. Food Science and Technology Research, p. FSTR-D-23-00106, 2023.

[85] DOS SANTOS, FMM et al. *Efeito das energias bandgap por pétalas de várias cores de corantes de flores de Gerbera jamesonii como fotossensibilizador no aumento da eficiência de células solares sensibilizadas por corante*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics , v. 25, pág. 20338-20352, 2022.

[86] LEE, Kee Eun et al. *Compreensão adicional do mecanismo de adsorção do sensibilizador N719 em filmes de TiO_2 anatase para aplicações DSSC's usando espectroscopia vibracional e imagem confocal Raman*. Langmuir, v. 12, pág. 9575-9583, 2010.

[87] HOSPODAROVA, Viola; SINGOVSZKA,Eva; STEVULOVA,Nadezda. *Caracterização de fibras celulósicas por espectroscopia FTIR para posterior aplicação em materiais de construção*. Revista americana de química analítica , v. 6, pág. 303-310, 2018.

[88] AKILA, Y. et al*. Desempenho aprimorado de células solares sensibilizadas com corante natural fabricadas usando nanobastões rutilo TIO_2*. Materiais Ópticos , v. 58, pág. 76-83, 2016.

[89] SIRAT, Hasnah Mohd; LIAMEN, Md Rizal. *Chemical constituents of Alpinia purpurata.* Pertanika Journal of Science & Technology, v. 3, n. 1, p. 67-71, 1995.

[90] LIN, W.-F.; WANG, J.-T.; SAVINELL, R. F. *On-Line FTIR Spectroscopic Investigations of Methanol Oxidation in a Direct Methanol Fuel Cell*. Journal of the Electrochemical Society, v. 144, n. 6, p. 1917, 1997.

[91] ZHANG, Danzhen et al. *In situ monitoring redox processes in energy storage using UV–Vis spectroscopy*. Nature Energy, v. 8, n. 6, p. 567-576, 2023.

[92] HOSTNIK, Gregor et al. *The influence of pH on UV/Vis spectra of gallic and ellagic acid: A combined experimental and computational study*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 267, p. 120472, 2022.

[93] BALASHOVA, Elena et al. *Crystal Structure, Raman, FTIR, UV-Vis Absorption, Photoluminescence Spectroscopy, TG–DSC and Dielectric Properties of New Semiorganic Crystals of 2-Methylbenzimidazolium Perchlorate*. Materials, v. 16, n. 5, p. 1994, 2023.

[94] AKASH, Muhammad Sajid Hamid et al. *Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy. Essentials of pharmaceutical analysis*, p. 29-56, 2020.

[95] PICOLLO, Marcello; ACETO, Maurizio; VITORINO, Tatiana. *UV-Vis spectroscopy*. Physical sciences reviews, 2018, 4.4: 20180008.

[96] BULLER, Stephan et al. *Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy*, IEEE transactions on Industry Applications, v. 38, n. 6, p.1622-1626, 2002.

[97] CARVALHO, Liliane A. de; ANDRADE, Adalgisa R. de; BUENO, Paulo R. *Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em anodos dimensionalmente estáveis*, Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

[98] BARSOUKOV, Evgenij; MACDONALD, J. Ross (Ed.). *Impedance spectroscopy*: theory, experiment, and applications, John Wiley & Sons, 2018.

[99] SARKER, Subrata; SEO, Hyun Woo; KIM, Dong Min. *Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO_2*, Chemical Physics Letters, v. 585, p. 193-197, 2013.

[100] MANIAM, Subashani et al*. Chemically altering the solubility and durability of dyes for sensitized solar cells*. Organic letters, v. 17, n. 16, p. 4022-4025, 2015.

[101] NORHISAMUDIN, N. A. et al. *The effect of different solvents in natural dyes from roselle (Hibiscus sabdariffa) and green tea leaves (Camellia sinensis) for dye-sensitized solar cell*. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021.

[102] MEJICA, Glennise Faye C.; UNPAPROM, Yuwalee; RAMARAJ, Rameshprabu. *Fabrication and performance evaluation of dye-sensitized solar cell integrated with natural dye from Strobilanthes cusia under different counter-electrode materials*. Applied Nanoscience, v. 13, n. 2, p. 1073-1083, 2023.

[103] FERREIRA, B. C. et al. *Performance evaluation of DSSCs using naturally extracted dyes from petals of Lantana repens and Solidago canadensis flowers as light-harvesting units*. Ionics, v. 28, n. 11, p. 5233-5242, 2022.

[104] SAMPAIO, D. M.; THIRUMAL, E.; DE BARROS, A. L. F. *The effect of photo-anode surface morphology and gel-polymer electrolyte on dye-sensitized solar cells with natural dyes*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, n. 9, p. 9953-9961, 2016.

[105] CHANG, Ho; LO, Yu-Jen*. Pomegranate leaves and mulberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells*, Solar energy, v. 84, n. 10, p. 1833-1837, 2010.

[106] EREN, Esin et al. *Evaluation of anthocyanin, a rose residue extract, for use in dye-sensitized solar cell*. Asian Journal of Chemistry, v. 27, n. 10, p. 3745-3748, 2015.

[107] JOSHI, Leela Pradhan. *Prunus domestica dye extraction for fabrication of zinc oxide based dye-sensitized solar cells*. BIBECHANA, 2016, 13: 23-28.

[108] HAMADANIAN, Masood et al. *Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSC's)*. Materials Science in Semiconductor Processing, v. 27, p. 733-739, 2014.

[109] ASGHARI, Mohsen, et al. *Berberis integerrima Extract: Characterization, Antioxidant Activity and Development of Phenolic Extract Loaded Nanofiber*. Antioxidant Activity and Development of Phenolic Extract Loaded Nanofiber.

[110] MAURYA, Ishwar Chandra, et al. *Natural dye extracted from Saraca asoca flowers as sensitizer for TiO2-based dye-sensitized solar cell*. Journal of Solar Energy Engineering, 2016, 138.5: 051006.

[111] SUPRIYANTO, A.; NUROSYID, F.; AHLIHA, A. H. *Carotenoid pigment as sensitizers for applications of dye-sensitized solar cell (DSSC'S)*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 012060.

[112] BHOGAITA, Mehul; SHUKLA, A. D.; NALINI, R. Pratibha. *Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers*, Solar Energy, v. 137, p. 212-224, 2016.

[113] AL-ALWANI, Mahmoud AM et al. *Dye-sensitised solar cells: development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 65, p. 183-213, 2016.

[114] MAURYA, Ishwar Chandra; SRIVASTAVA, Pankaj; BAHADUR, Lal. *Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers Luffa cylindrica L. as a natural sensitizer*. Optical Materials, v. 52, p. 150-156, 2016.

[115] GOMEZ-ORTIZ, N. M. et al. *Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds*, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 94, n. 1, p. 40-44, 2010.

[116] LEYRER, Julio et al. *Development of dye-sensitized solar cells based on naturally extracted dye from the maqui berry (Aristotelia chilensis)*, Optical Materials, v. 60, p. 411-417, 2016.

[117] DESILVA, L. Ajith et al. *Broad absorption natural dye (Mondo-Grass berry) for dye sensitized solar cell*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 28, n. 11, p. 7724-7729, 2017.

[118] THAKKAR, Sahil. *The Effect of Different Extraction Methods of Anthocyanins In Petunia× atkinsiana Plants on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*. 2019.

[119] KUPPU, Sakthi Velu, et al. *Developments of photo-anode materials for dye-sensitized solar cell using natural sensitizer of Portulaca grandiflora flower soaked Titania nanocrystalline and nanofiber*. Chemical Physics Letters, 2023, 812: 140271.

[120] ULLAH, Naimat, et al. *Pyrocatechol violet sensitized cadmium and barium doped TiO2/ZnO nanostructures: As photoanode in DSSC*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 135: 106119.

[121] SINGH, Lakshmi K.; KARLO, T.; PANDEY, A. *Begonia dye as an efficient anthocyanin sensitizer*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2013, 5.4.

[122] PRAKASH, Pooja; JANARTHANAN, B. *Review on the progress of light harvesting natural pigments as DSSC sensitizers with high potency*. Inorganic Chemistry Communications, 2023, 110638.

[123] MANSOURI, Shadman; ABBASPOUR-FARD, Mohammad Hossein; MESHKINI, Azadeh. *Lily (Iris Persica) pigments as new sensitizer and TiO2 nanofibers as photoanode electrode in dye sensitized solar cells*. Optik, 2020, 202: 163710.

[124] KIM, Hee-Je et al. *Natural dye extracted from Rhododendron species flowers as a photosensitizer in dye sensitized solar cell*. International Journal of Electrochemical Science, v. 8, n. 5, p. 6734-6743, 2013.

[125] SHANMUGAM, Vinoth et al. *Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 104, p. 35-40, 2013.

[126] *PURUSHOTHAMREDDY, Nandarapu et al. Prickly pear fruit extract as photosensitizer for dye-sensitized solar cell*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, p. 117686, 2019.

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

[128] KIMPA, Mohammed Isah et al. *Photoelectric characterization of dye sensitized solar cells using natural dye from pawpaw leaf and flame tree flower as sensitizers*, Materials Sciences and Applications, v. 3, n. 5, p. 281-286, 2012.

[129] HAMADI, Naoufel B. *Potential of Betanin Natural Dye for Solar Cells Application*. The Natural Products Journal, v. 12, n. 1, p. 88-93, 2022.

[130] HERNANDEZ-MARTINEZ AR, Vargas S, Estevez M, Rodrıguez R. *Dye-sensitized solar cells from extracted bracts bougainvillea betalain pigments*, 1st International Congress on Instrumentation and Applied Sciences, 1–15., 2010.

[131] TAYA, Sofyan A. et al. *Dye-sensitized solar cells based on dyes extracted from dried plant leaves*, Turkish Journal of Physics, v. 39, n. 1, p. 24-30, 2015.

[132] ADEDOKUN, Oluwaseun et al. *Citrus fruit peels extracts as light harvesters for efficient ZnO-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2019. p. 012010.

[133] MOHAMAD, Ili Salwani et al. *Enhancement of Power Conversion Efficiency with Zinc Oxide as Photoanode and Cyanococcus, Punica Granatum L., and Vitis Vinifera as Natural Fruit Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Coatings, v. 12, n. 11, p. 1781, 2022.

[134] GANTA, Deepak; JARA, J.; VILLANUEVA, R. *Dye-sensitized solar cells using aloe vera and cladode of cactus extracts as natural sensitizers*. Chemical physics letters, v. 679, p. 97-101, 2017.

[135] SHAHID, Muhammad Umair, et al. *Graphene loaded TiO2 submicron spheres scattering layer for efficient dye-sensitized solar cell*. Chemosphere, 2023, 321: 138009.

[136] ABDEL-LATIF, Monzir S., et al. *Plant seeds-based dye-sensitized solar cells*. 2013.

[137] STEEPHEN, Ananth, et al. *Investigational, computational explorations on betanin, lycopene, cyanidin, and peonidin organic photo sensitizers for green energy harvesting*. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, 60: 103451.

[138] JOSHI, Leela Pradhan. *Prunus domestica dye extraction for fabrication of zinc oxide based dye-sensitized solar cells*. BIBECHANA, 2016, 13: 23-28.

[139] HUANG, Hua*. Comparative investigation of the chemical composition and the water permeability of fruit and leaf cuticles*. 2018. PhD Thesis. Universität Würzburg.

[140] MANSOURI, Shadman; ABBASPOUR-FARD, Mohammad Hossein; MESHKINI, Azadeh. *Lily (Iris Persica) pigments as new sensitizer and TiO2 nanofibers as photoanode electrode in dye sensitized solar cells*. Optik, 2020, 202: 163710.

[141] MOGOBOYA, Moses Rakgoale; IMOISILI, Patrick Ehi; JEN, Tien Chien. *Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Based on a Natural Dye (Mangifera indica): A Mini Review*. Key Engineering Materials, 2022, 917: 146-153.

[142] BAHADUR, Karki Indra, et al. *Dye-Sensitized Solar cell using extract of Punica Granatum L. pomegranate (Bedana) as a natural sensitizer*. Research Journal of Chemical Sciences ISSN, 2012, 2231: 606X.

[143] DHANASEKARAN, P.; MARIMUTHU, R. *Efficiency enhancement of natural cocktail dyes in a TiO2-based dye-sensitized solar cell and performance of electron kinetics on the TiO2 surface*. Frontiers in Energy Research, 2023, 10: 998038.

[144] RAMAMOORTHY, Raja, et al. *Betalain and anthocyanin dye-sensitized solar cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2016, 46: 929-941.

[145] SARWAR, Nasim, et al. *Fabrication of DSSC based on Capsicum annuum and Tamarindus indica plant seeds extract as natural photosensitizers*. Solar Energy, 2023, 257: 314-323.

[146] ISMAIL, Enas, et al. *Opuntia spp. in Dye-Sensitized Solar Cells*. Opuntia spp.: Chemistry, Bioactivity and Industrial Applications, 2021, 909-922.

[147] DA CONCEIÇÃO, Leonardo Ricardo Bernardes et al*. Evaluation of Solar Conversion Efficiency in Dye-sensitized Solar Cells Using Natural Dyes Extracted from Alpinia*

purpurata and Alstroemeria Flower Petals as Novel Photosensitizers. Colorants, v. 2, n. 4, p. 618-631, 2023.