

Células Solares Sensibilizadas por Extratos de Feijão (*Phaseolus vulgaris*) e de Cúrcuma (*Curcuma longa L.*)

Rafael Catelli Infantozzi

PROJETO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO ELETRICISTA.

Aprovado por:

Prof. Luís Guilherme B. Rolim, Dr.-Ing.
(Orientador)

Prof. Frederico C. Jandre, D.Sc.
(Co-orientador)

Prof. Marcoaurélio A. Rodrigues, D.Sc.
(Co-orientador)

Prof. José Luiz da Silva Neto, Ph.D.

Prof. Ricardo C. Michel, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JUNHO DE 2010

Agradecimentos

Aos meus pais Elisa e Antonio Fernando, por todo o amor, carinho, educação, apoio e dedicação que sem os quais este trabalho não seria desenvolvido.

A meu irmão, Rodrigo, por todo o apoio e preocupação, que sempre foram muito importantes na minha vida.

À Ana Paula, por todo amor, incentivo, carinho e compreensão, indispensáveis em todos os momentos.

Aos meus orientadores Frederico Caetano Jandre de Assis Tavares, Marcoaurélio Almenara Rodrigues e Luís Guilherme Rolim por todo o apoio e orientação.

Ao professor Walter Issamu Suemitsu pelo apoio indispensável.

Aos pesquisadores e técnicos do laboratório de bioprocessos da COPPE/UFRJ: prof. Tito Lívio Moitinho Alves, Herval, Yumi e Cândida que me ajudaram nos experimentos químicos.

Ao técnico do laboratório de engenharia pulmonar Eng^o Luciano Tahiro Kagami pela orientação na aquisição dos sinais elétricos e a todos os professores do Programa de Engenharia Biomédica da COPPE/UFRJ que me ajudaram nestes últimos anos.

Aos meus amigos e professores do Departamento de Engenharia Elétrica da UFRJ, pelo apoio e pela sempre agradável convivência, que foram fatores importantes na difícil tarefa de me formar engenheiro.

À Escola Politécnica e a UFRJ pela oportunidade de defender este projeto e o conhecimento adquirido.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

À FAPERJ, CNPq, e CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho visou a avaliar o uso do extrato de feijão preto (*Phaseolus vulgaris*) em células solares sensibilizadas com corante (CSSC), comparando-o com extratos de cúrcuma (*Curcuma longa L.*). Cada CSSC foi construída com duas placas de vidro condutor, uma das quais recebeu uma camada de TiO₂ sinterizada a partir de uma suspensão coloidal, formando o anodo; a outra placa foi coberta com uma camada de grafita, formando o catodo. Em um primeiro experimento, cinco extratos vegetais foram preparados: um extrato aquoso de feijão, três extratos de cúrcuma com tempo de extração de 1h, em metanol, etanol e acetona, e um extrato de cúrcuma em acetona com tempo de extração de 24h. Ensaios com os extratos de cúrcuma foram realizados em uma CSSC, intercalados com branqueamento com solução de hipoclorito de sódio. Ensaios sem corante e com o extrato aquoso de feijão foram realizados em outra CSSC. Uma bancada de ensaios foi construída para levantamento preliminar das características elétricas das células. A maior potência foi obtida com o extrato metanólico de cúrcuma (62 μW). O ensaio com o extrato de feijão gerou cerca de 21 μW . Após a análise dos resultados do experimento 1, outro experimento (experimento 2) foi realizado com duas CSSC coradas com extrato metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão respectivamente. Novamente a CSSC corada com extrato metanólico de cúrcuma obteve a maior potência (20 μW). Enquanto o ensaio realizado com o extrato aquoso de feijão obteve uma potência menor (18 μW). O experimento 2 foi realizado com as placas anódica e catódica com as camadas condutoras aparentemente desgastadas e portanto apresentando resistências maiores. O método de branqueamento parece ter degenerado a camada de TiO₂. Os resultados sugerem que o extrato de feijão pode ser aplicado na construção de célula fotovoltaica desse tipo. Os resultados alcançados com os extratos de cúrcuma foram da mesma ordem de grandeza dos relatados na literatura. Esta dissertação mostra que a geração de energia elétrica a partir do extrato de feijões pretos é viável, e pode se tornar uma solução para aplicações de baixa potência. Mesmo assim serão necessários outros estudos para gerar energia elétrica desta maneira, de forma controlada e confiável.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Considerações iniciais	1
1.2	Motivação	1
1.3	Objetivos.....	2
1.4	Estrutura do trabalho	2
2	Células Solares	3
2.1	Células Solares a Filmes Finos	3
2.2	A Célula Solar Sensibilizada a Corantes Naturais.....	4
3	Experimento 1: Materiais e Métodos.....	8
3.1	Preparo dos extratos etanólico, metanólico e acetônico de cúrcuma	8
3.2	Preparo do extrato aquoso de feijão	8
3.3	Construção da CSSC	9
3.4	Procedimentos realizados com as células A e B.....	10
3.5	Circuito analógico.....	11
3.6	Bancada de ensaios.....	15
3.7	Ensaio realizados.....	17
3.8	Reagentes e materiais	18
4	Experimento 1: Resultados	19
4.1	Extratos de cúrcuma e de feijão.....	19
4.2	Ensaio.....	21
4.3	Curvas de polarização e de potência.....	27
4.4	Detalhe da variação de corrente em torno de um degrau de quantização de tensão	29
5	Experimento 2: Materiais e Métodos.....	31
5.1	Preparo do extrato metanólico de cúrcuma	31
5.2	Preparo do extrato aquoso de feijão	31
5.3	Construção da CSSC	31
5.4	Ensaio realizados.....	32

6	Experimento 2: Resultados	33
6.1	Ensaio.....	33
6.2	Curvas de polarização e de potência.....	35
6.3	Detalhe da variação de corrente em torno de um degrau de quantização de tensão.....	39
6.4	Espectro de absorção dos corantes	39
7	Discussão.....	40
7.1	Experimento 1.....	40
7.2	Experimento 2.....	45
7.3	Comparação entre os experimentos realizados e a literatura.....	48
8	Conclusão	53
9	Referências Bibliográficas	54
Anexo	57

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Correntes e potências máximas para cada ensaio	29
Tabela 4.2 – Resultado dos ensaios realizados no escuro	30
Tabela 4.3 – Resultados dos ensaios realizados com luz	30
Tabela 6.1 – Correntes e potências máximas obtidas no experimento 2	38

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Diagrama do efeito fotovoltaico.....	4
Figura 2.2 – Esquema de uma CSSC conectada a uma carga.	5
Figura 2.3 – Ilustração do funcionamento da CSSC..	7
Figura 3.1 – Ilustração da preparação do filme de TiO ₂	9
Figura 3.2 – Diagrama da placa condutora de TiO ₂	9
Figura 3.3 – Diagrama do circuito utilizado na aquisição dos sinais de corrente e tensão.	11
Figura 3.4 – Curva de calibração do circuito analógico.....	13
Figura 3.5 – Fotografia do circuito soldado na placa universal.....	14
Figura 3.6 – Fotografia da bancada de ensaios durante a realização dos experimentos.....	15
Figura 3.7 – Interior da caixa com detalhe para o posicionamento da CSSC.	16
Figura 4.1 – Fotografia dos extratos de cúrcuma preparados no laboratório.	19
Figura 4.2 – Fotografia dos três preparados de feijão moído.	20
Figura 4.3 – Fotografia dos três preparados de feijão em grãos.....	20
Figura 4.4 – Ensaio realizado com a célula B sem corante, e com luz.....	21
Figura 4.5 – Ensaio realizado com a célula B sem corante, e sem luz.....	22
Figura 4.6 – Ensaio realizado com a célula A corada com extrato acetônico de cúrcuma 1 h..	22
Figura 4.7 – Ensaio realizado com a célula A corada com extrato etanólico de cúrcuma.	23
Figura 4.8 – Ensaio realizado com a célula A corada com extrato metanólico de cúrcuma	23
Figura 4.9 – Ensaio realizado com a célula B corada com extrato aquoso de feijão	24
Figura 4.10 – Sinais temporais das correntes geradas nos ensaios realizados com as células A e B.....	25
Figura 4.11 – Ensaio realizado no escuro com as células A e B.	26
Figura 4.12 – Resposta da célula B quando a luz é desligada e depois ligada.....	26
Figura 4.13 – Curvas IxV da CSSC com os extratos de cúrcuma no painel da esquerda e com o extrato aquoso de feijão no painel da direita.	27
Figura 4.14 – Curva de potência gerada nos ensaios.....	28
Figura 4.15 – Detalhe da variação de corrente durante a rampa descendente de tensão, em torno de um degrau de quantização de tensão.	29
Figura 6.1 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato metanólico de cúrcuma com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.....	33

Figura 6.2 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato metanólico de cúrcuma com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,003 Hz.....	34
Figura 6.3 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato aquoso de feijão com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.....	34
Figura 6.4 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato aquoso de feijão com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,003 Hz.....	35
Figura 6.5 – Curvas I por V para os extratos metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão, com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.....	35
Figura 6.6 – Curvas I por V em dois instantes diferentes.....	36
Figura 6.7 – Comparação entre as curvas I por V	36
Figura 6.8 – Curvas P por V para os extratos metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto), com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.....	37
Figura 6.9 – Comparação entre as curvas P por V	38
Figura 6.10 – Detalhe da variação de corrente durante a rampa descendente de tensão, em torno de um degrau de quantização de tensão.	39
Figura 6.11 – Espectro de absorção dos extratos metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão.	39
Figura 7.1 – Detalhe da resposta da CSSC (extrato de feijão) quando a luz foi desligada.	41
Figura 7.2 – Detalhe da resposta da CSSC (extrato de feijão) quando a luz foi ligada.....	42
Figura 7.3 – Curvas de polarização dos ensaios realizados com destaque para a reta secante usada para o cálculo da resistência equivalente.....	44
Figura 7.4 – Fotografia com o contraste modificado dos dois vidros condutores com camada de TiO ₂ mostrando as perdas de material nos experimentos.	45
Figura 7.5 – Curva de polarização dos ensaios realizados com destaque para a reta secante usada para o cálculo da resistência equivalente.....	48

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

Os painéis fotovoltaicos estão se tornando cada vez mais competitivos com relação a outros geradores de energia elétrica. Com o uso de células solares a partir de filmes finos já se conseguiu reduzir bastante os custos. Além disso, os painéis são instalados em módulos e têm a vantagem de não possuírem partes móveis. No Brasil, a incidência solar é suficiente para o uso deste tipo de energia [1].

Apesar da crescente demanda por energia e da necessidade de uso de fontes renováveis, ainda há obstáculos para a energia solar ser uma opção economicamente viável em substituição às fontes energéticas convencionais, como o baixo rendimento de conversão de luz em eletricidade e os custos dos processos de fabricação devido às altas temperaturas necessárias e à necessidade de uso de silício com elevado grau de pureza. Novos materiais e tecnologias vêm sendo estudados para contornar estes problemas [2].

1.2 Motivação

A Terra recebe anualmente $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia solar, o que corresponde a 10.000 vezes o consumo mundial de energia no mesmo período. A radiação solar portanto constitui uma fonte energética inesgotável, havendo um enorme potencial de utilização por meio de sistemas de captação e conversão em outra forma de energia [1]. Além disso a atual realidade do planeta pede fontes de energia mais limpas. Num mundo onde é preocupante a quantidade de carbono emitida na atmosfera, a pesquisa de novas formas de gerar energia elétrica de maneira sustentável se torna essencial. Este estudo foi realizado com células solares sensibilizadas por pigmentos vegetais. A CSSC é reconhecida como sendo a terceira geração de dispositivos fotovoltaicos, com a promessa de converter energia solar em energia elétrica com um custo reduzido. Além disso, o processo de fabricação da CSSC pode ser simples, e os materiais usados acessíveis [3].

1.3 Objetivos

Este trabalho teve como objetivos:

- I) A construção de uma bancada para a caracterização de células solares;
- II) A verificação da viabilidade do uso do extrato de feijão preto em células solares sensibilizadas a corante (CSSCs);

1.4 Estrutura do trabalho

Este trabalho está dividido em 8 capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a introdução, bem como os objetivos desta pesquisa e sua motivação. O segundo capítulo apresenta uma breve abordagem sobre células solares a filmes finos e o efeito fotovoltaico. Além disso, as células solares sensibilizadas a corante (CSSC) são apresentadas e seu funcionamento descrito.

O terceiro capítulo é dedicado aos materiais e métodos do experimento 1. O preparo dos corantes, a construção da CSSC, a implementação no circuito, a bancada utilizada e os ensaios realizados são descritos. No capítulo 4 os resultados do experimento 1 são apresentados em tabelas e gráficos.

O quinto capítulo é dedicado aos materiais e métodos do experimento 2. São descritos o preparo dos corantes, a construção da CSSC e os ensaios realizados. O sexto capítulo é dedicado aos resultados dos ensaios realizados no experimento 2. Curvas de polarização e de potência, além de outros dados, são apresentados.

O sétimo capítulo é dedicado à discussão. Neste capítulo os resultados dos dois experimentos realizados são comentados e uma comparação com a literatura é realizada. O capítulo 8 é dedicado a conclusão. Neste capítulo são abordadas as limitações das CSSCs, além de possíveis trabalhos futuros.

Partes deste trabalho foram submetidas ao Terceiro Congresso Brasileiro de Energia Solar, III CBENS (vide em anexo o artigo submetido).

2 Células Solares

2.1 Células Solares a Filmes Finos

O efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons da superfície de um material (metais em sua maioria) quando exposta a uma radiação eletromagnética de alta frequência. A descoberta do efeito fotoelétrico foi importante para a teoria eletromagnética e sua explicação se deve à radiação ser composta por feixes discretos de energia chamados de fótons.

Os átomos de silício possuem quatro elétrons na camada de valência, formando uma rede cristalina. Quando são adicionados átomos com cinco elétrons de ligação, como por exemplo fósforo, haverá um elétron em excesso e este irá para a banda de condução. O fósforo é denominado dopante tipo n ou doador de elétrons. Se por outro lado, átomos com apenas três elétrons de ligação, como por exemplo o boro, forem introduzidos, vai ocorrer a falta de um elétron para preencher a camada de valência. O boro é um dopante tipo p ou aceitador de elétrons. A junção pn é formada quando, partindo de um semiconductor puro, forem introduzidos átomos do tipo n em uma parte e do tipo p na outra [1].

Os elétrons livres do lado n passam para o lado p , acabando com as vacâncias e tornando o lado p negativamente e o lado n positivamente carregados. O acúmulo de cargas cria um campo elétrico e inibe a passagem de mais cargas de um lado para o outro. Se a junção pn receber fótons, cuja energia seja superior ao da banda proibida de energia (*bandgap*), ocorrerá a formação de pares elétrons-vacâncias e as cargas irão se separar e acelerar dentro do campo elétrico, criando uma corrente através da junção. A Figura 2.1 ilustra o efeito fotovoltaico. O efeito fotovoltaico ocorre com o surgimento de uma diferença de potencial. Caso o circuito seja fechado externamente, uma corrente elétrica é gerada e a célula solar de silício entra em operação [1].

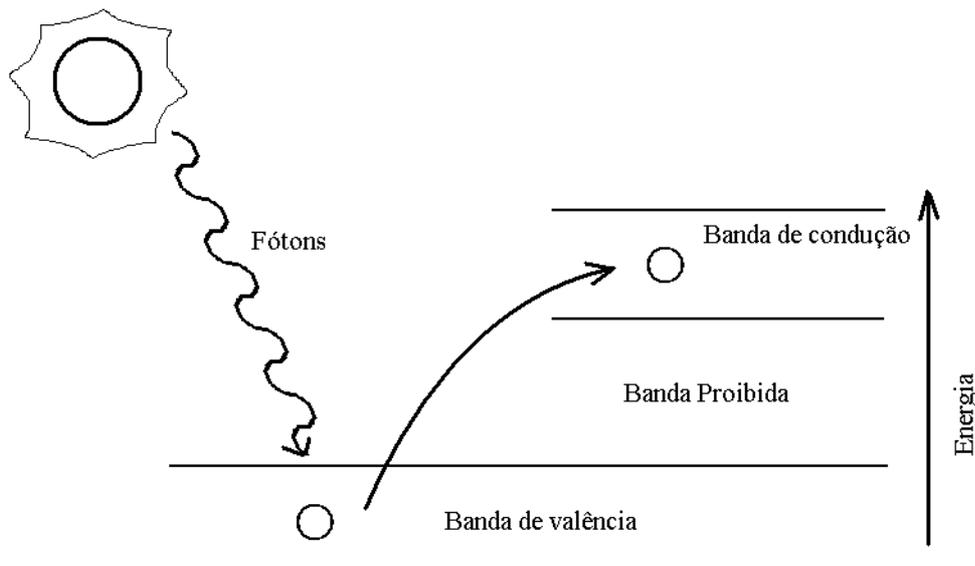


Figura 2.1 – Diagrama do efeito fotovoltaico. O elétron recebe energia dos fótons e se desloca da banda de valência para a banda de condução, convertendo a radiação solar em corrente elétrica contínua.

2.2 A Célula Solar Sensibilizada a Corantes Naturais

A célula solar utilizada neste trabalho foi inicialmente desenvolvida por Michael Grätzel e Greg P. Smestad [4]. Este tipo de célula utiliza o TiO_2 , um semiconductor de baixo custo em comparação com o silício usado em células solares convencionais. Por este motivo, entre outros, a tecnologia baseada na sensibilização de semicondutores por corantes é uma possibilidade de tornar a energia solar competitiva.

Vários estudos recentes indicam o uso de corantes naturais como fonte de fotoelétrons em CSSC, como a curcumina, obtida da cúrcuma (*Curcuma longa L.*) [5]. A cúrcuma é uma planta herbácea da família Zingiberaceae, originária do sul da Índia. A curcumina é um pó cristalino, amarelo, inodoro, pertencente à classe diferuloilmetano e sua fórmula empírica é $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. A cúrcuma é a fonte natural mais rica em curcumina, contendo aproximadamente 3% p/p deste pigmento [6]. O álcool etílico e a acetona têm sido indicados como bons solventes. Processos de extração dos curcuminóides com acetona, etanol e dicloro-etileno já foram estudados. A extração com acetona em extrator Soxhlet por quatro a cinco horas apresentou-se mais eficiente do que o etanol e o dicloro-etileno, fornecendo um produto contendo 42% de curcuminóides [7].

Flavonoides, com destaque para as antocianinas, também têm sido usados em CSSC. Estes flavonoides são encontrados nas flores e folhas das plantas e agem na proteção das

mesmas contra radiações de luz ultravioleta, além de ajudar na atração de insetos para polinização. Além disso, o processo de extração destes compostos naturais pode ser simples e barato, ajudando a reduzir seu custo de fabricação [8]. As antocianinas são solúveis em água e em etanol, e podem ser extraídas macerando-se a planta nesses solventes. Algumas fontes de antocianinas, como amora preta e o hibiscus, vêm sendo empregadas em CSSC [9].

A semente do feijão (*Phaseolus vulgaris*) é pigmentada com antocianinas, sendo que os feijões pretos estão entre as variedades que apresentam maiores concentrações [10]. No entanto, não foram encontrados, até o presente momento, trabalhos utilizando o feijão em CSSC.

Em uma de suas configurações [9] a CSSC é montada com duas placas de vidro, cada qual coberta por uma fina camada transparente e condutora em um dos lados como mostra a Figura 2.2. Com esse fim, utiliza-se comumente o óxido de estanho dopado, com índio ou flúor, por exemplo, para incrementar a condutividade [9]. Estas placas formam o anodo e o catodo da célula, respectivamente. O anodo é recoberto por um semiconductor, comumente TiO_2 , o qual é corado com pigmento fotoquimicamente ativo, e no catodo é aplicada uma camada de grafita, que catalisa a transferência de elétrons para um mediador em solução eletrolítica, que intercala os eletrodos.

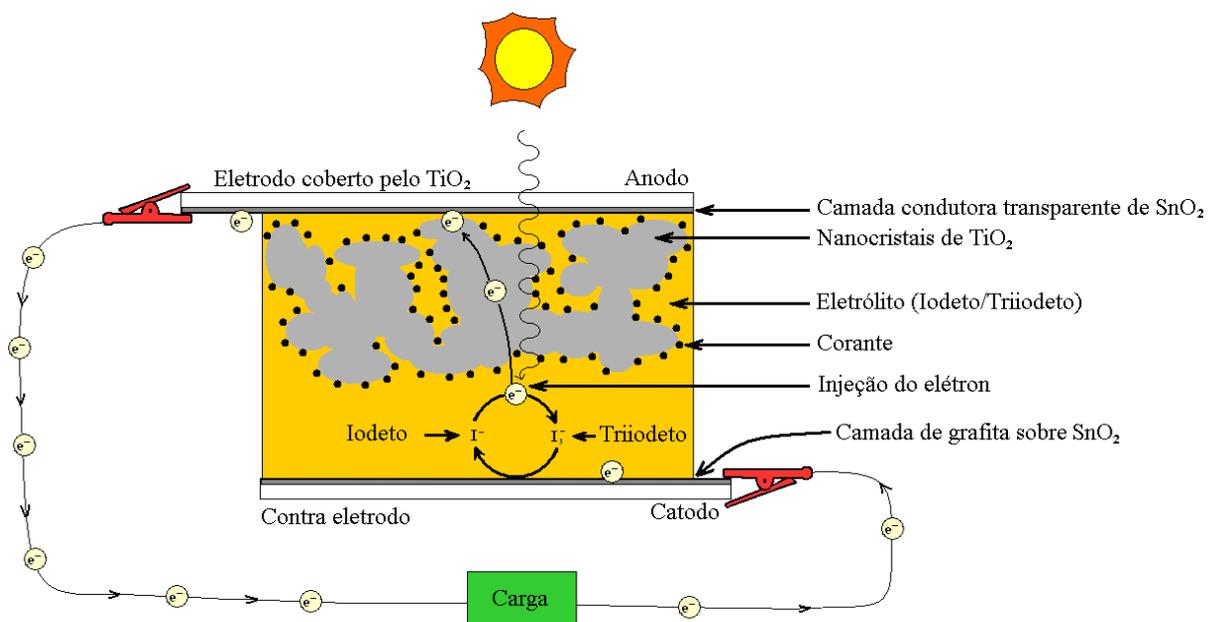


Figura 2.2 – Esquema de uma CSSC conectada a uma carga. Fótons excitam o corante, que doam elétrons ao TiO_2 e deste para a camada condutora de SnO_2 . Em seguida os elétrons percorrem o circuito externo passando pela carga até o contra-eletrodo. Neste, um mediador de transporte de elétrons é reduzido e por fim oxidado pelo corante ionizado, completando o ciclo.

Devido à pequena espessura da camada de corante, os elétrons excitados pelos fótons são transferidos rapidamente do corante para o TiO_2 e deste para a superfície condutora de SnO_2 . Em seguida passam pela carga até chegar ao contra-eletrodo. Neste, o mediador é reduzido e, por fim, oxidado novamente pelo corante ionizado, completando o ciclo. As equações a seguir descrevem as reações na CSSC, usando-se como mediador o par oxidante/reduzido I/I_3 . A molécula do corante é representada por C e, quando excitada, por C^* . O contra-eletrodo é representado por $C.E.$, e a energia elétrica cedida por ΔE .

O processo está esquematizado na Figura 2.3 [9].



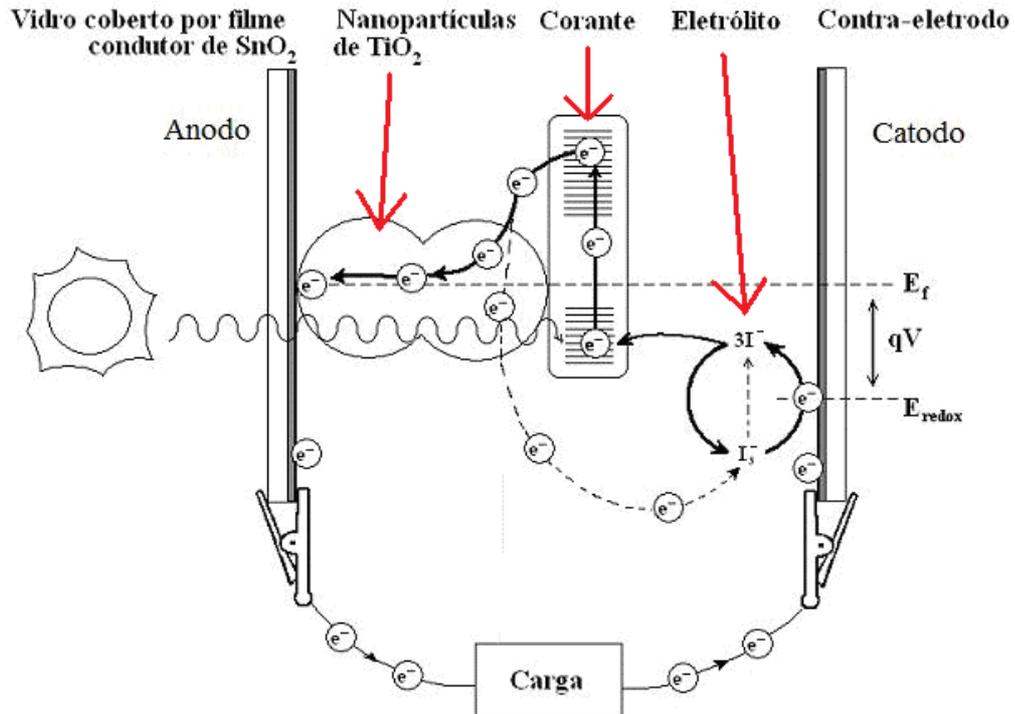


Figura 2.3 - Ilustração do funcionamento da CSSC. Os elétrons do corante são excitados pelos fótons e transferidos rapidamente do corante para a banda de valência do TiO_2 . Os elétrons percorrem então um circuito externo até o catodo (contra-eletrodo), reduzindo no contra-eletrodo o eletrólito. Este é oxidado pelo corante ionizado, completando o ciclo. A linha tracejada representa um caminho não desejado onde os elétrons do corante são transferidos diretamente do TiO_2 para o I_3^- . E_f : nível de Fermi da banda de condução do TiO_2 ; E_{redox} : energia de redução I/I_3^- .

A tensão gerada é devida à diferença entre o nível de Fermi da banda de condução do TiO_2 e a energia de redução do mediador, e depende do corante, do mediador e da solução eletrolítica usados. A corrente produzida depende da taxa de absorção de fótons pelo corante, ou seja, da iluminação e da absorvidade do pigmento ao feixe de luz incidente [9].

3 Experimento 1: Materiais e Métodos

O primeiro experimento foi realizado com duas CSSCs. Em uma das células foram feitos ensaios com extratos acetônico, etanólico e metanólico de cúrcuma. Na outra célula foram feitos ensaios sem corante e com o extrato aquoso de feijões. A seguir serão apresentados os procedimentos e os resultados deste experimento.

As primeiras etapas, constituídas do preparo dos corantes e da placa condutora de TiO_2 , foram realizadas no Laboratório de Estudos Aplicados em Fotossíntese do Departamento de Bioquímica (IQ/UFRJ). Foram realizados testes com diversos solventes para determinar os melhores extratos para a utilização na CSSC.

3.1 Preparo dos extratos etanólico, metanólico e acetônico de cúrcuma

Foram preparados dois extratos de cúrcuma em acetona em dois erlenmeyers de rolha esmerilhada. Num erlenmeyer de 250 mL foram inseridos 50 g de pó de cúrcuma e 200 mL de acetona 100%, mantidos em agitador magnético por 24 horas. Em um outro erlenmeyer de 100 mL foram inseridos 2 g do soluto e 20 mL do solvente e mantidos em agitador magnético por 1 hora. O extrato etanólico de cúrcuma foi preparado em um erlenmeyer com 2 g de cúrcuma e 20 mL de etanol, agitado por 1 hora. O mesmo procedimento foi repetido para o extrato metanólico de cúrcuma. Após a agitação, os extratos foram decantados e filtrados em gaze tipo Queijo em temperatura ambiente de cerca de 23 °C.

3.2 Preparo do extrato aquoso de feijão

O extrato aquoso de feijão foi preparado usando-se 75 g de feijões pretos em grão em 75 mL de água destilada. A mistura foi deixada em um béquer por uma hora. A solução aquosa foi separada dos grãos e estes foram descartados. O extrato de feijões foi preparado em temperatura ambiente de cerca de 22 °C.

Outros extratos com feijões foram preparados, porém não foram utilizados nos ensaios com as células. Estes extratos são apresentados no próximo capítulo.

3.3 Construção da CSSC

Uma suspensão coloidal de TiO_2 foi preparada com 9 mL de solução de ácido acético 1 mol.L^{-1} e 6 g do pó coloidal P-25 (Degussa), moído com pistilo em um gral por 30 minutos, para separar mecanicamente as partículas agregadas de TiO_2 . Após a maceração, adicionou-se uma gota de Triton X-100 e a suspensão foi suavemente misturada para evitar a formação de bolhas. A suspensão descansou em um recipiente fechado por 15 minutos.

Para a construção de cada CSSC, sobre a bancada, uma placa de vidro com uma das faces cobertas com SnO_2 dopado com flúor (FTO) foi colocada com o lado condutor voltado para cima e a ela outra placa foi justaposta, com o lado condutor voltado para baixo, conforme a Figura 3.1. Esta segunda placa teve a função de auxiliar o espalhamento da suspensão de TiO_2 sobre a face condutora da primeira. Uma máscara foi feita com fitas adesivas (Adelbras, Brasil) em três das quatro laterais, conforme a Figura 3.1. A Figura 3.2 mostra a placa de vidro em seu tamanho real com as margens aproximadas de modo que a área de TiO_2 em contato com o contra-eletródo fosse aproximadamente 4 cm^2 .

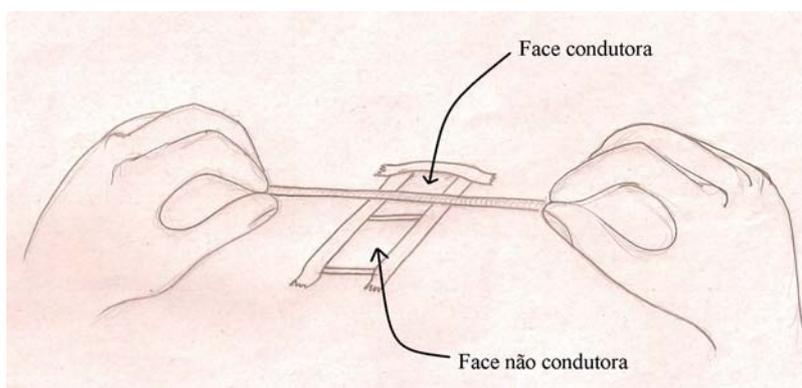


Figura 3.1- Ilustração da preparação do filme de TiO_2 . Três gotas da suspensão de TiO_2 foram colocadas sobre a face condutora e rapidamente, com o auxílio de um bastão de vidro, espalhadas sobre o vidro condutor.

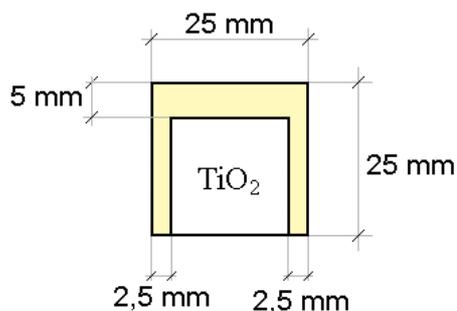


Figura 3.2 – Diagrama da placa condutora de TiO_2 mostrando as dimensões aproximadas das margens feitas com a fita adesiva. A área total da placa é cerca de $6,25 \text{ cm}^2$, e a área coberta pelo TiO_2 é cerca de 4 cm^2 .

Três gotas da suspensão de TiO_2 foram colocadas sobre a parte condutora e rapidamente espalhadas sobre o vidro condutor com o auxílio de um bastão de vidro. Após um minuto, as fitas foram retiradas e a placa de vidro colocada sobre uma tela de amianto posicionada sobre um bico de Bunsen, e sinterizada por 20 minutos a uma temperatura de cerca de $400\text{ }^\circ\text{C}$ (estimada através da coloração da chama) adquirindo características de um semicondutor nanoporoso, formando assim o anodo. A outra placa condutora de vidro foi então coberta com grafita, utilizando-se lápis Monolith HB 204 00 (Austria, EUA), formando o contra-eletrodo (catodo). Foram construídos dois pares de placas para a montagem de duas células (A e B).

Para tingir o semicondutor, a placa do vidro condutor com TiO_2 foi imersa por 30 minutos em um dos extratos. O item 3.7 deste capítulo apresenta a ordem dos corantes usados e os ensaios realizados. A CSSC foi montada com esta placa e o contra-eletrodo. Foi utilizada uma solução eletrolítica de I^-/I_3^- contendo uma mistura de $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ de iodeto de potássio (KI) com $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ de iodo (I_2) em etilenoglicol. Uma gota da solução eletrolítica foi depositada e se espalhou por ação capilar entre as placas. Por último, a CSSC foi fixada com ganchos de fixação e conectada por garras tipo jacaré a um circuito para ensaios (vide seção 3.5).

3.4 Procedimentos realizados com as células A e B

Foram utilizadas os seguintes extratos em cada célula:

- Célula A – Extratos acetônico, etanólico e metanólico de *C. longa*.
 - 1 g de cúrcuma em 4 mL de acetona por 24 h.
 - 1 g de cúrcuma em 10 mL de acetona por 1 h.
 - 1 g de cúrcuma em 10 mL de etanol por 1 h.
 - 1 g de cúrcuma em 10 mL de metanol por 1 h.
- Célula B – Extrato aquoso de *P. vulgaris*.
 - 75 g de feijões em 75 mL de água por 1 h.

3.5 Circuito analógico

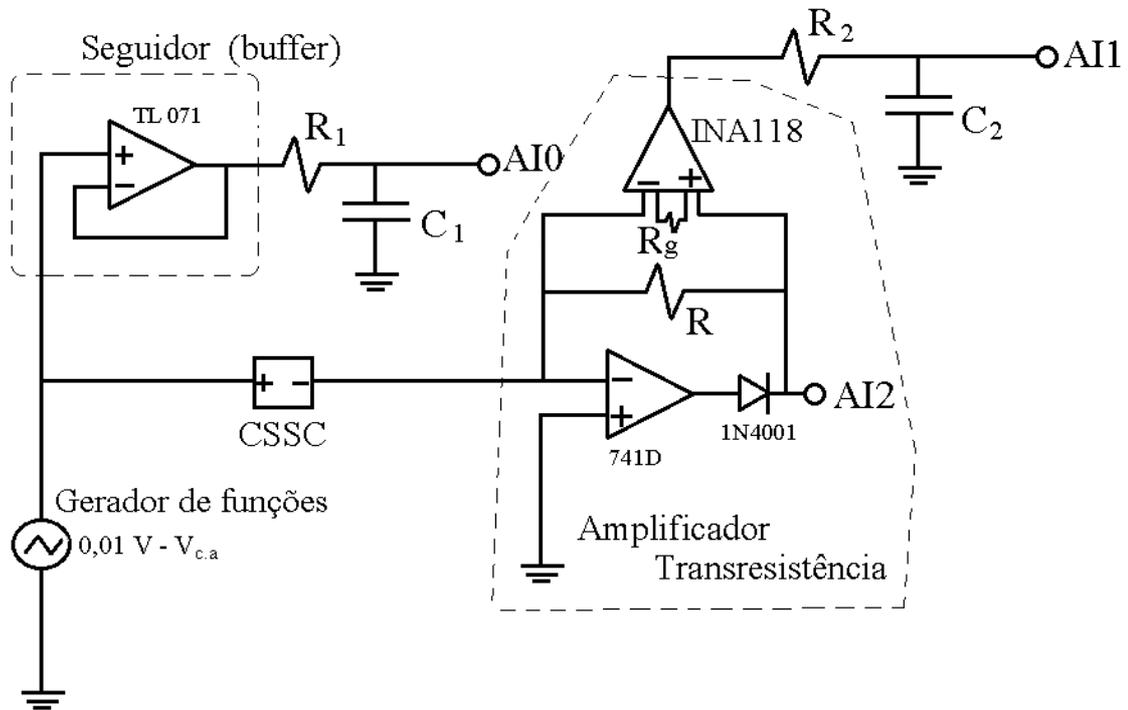


Figura 3.3 – Diagrama do circuito utilizado na aquisição dos sinais de corrente e tensão. Os terminais da CSSC foram conectados ao gerador de funções, ao amplificador de trans-resistência e a um circuito seguidor de tensão seguido de um filtro. A tensão gerada no gerador de funções foi filtrada e colhida na saída AI0. A tensão de saída do amplificador de trans-resistência, proporcional à corrente na CSSC, foi filtrada e colhida em AI1. $R = 986 \Omega$, $R_1 = R_2 = 100 \text{ k}\Omega$, $R_g = 5,53 \text{ k}\Omega$ e $C_1 = C_2 = 100 \text{ nF}$.

A Figura 3.3 apresenta um diagrama da CSSC conectada ao circuito utilizado para ensaiar as células. O catodo da CSSC foi conectado a um dos canais de saída analógica de uma placa conversora D/A modelo U12 (Labjack, EUA) [11]. A saída analógica da placa foi controlada por um instrumento virtual, *Labjack Function Generator*, escrito em LabView 7.1 (National Instruments, EUA), rodando num *notebook* sob Windows Vista (Microsoft, EUA), formando assim um gerador de tensão. A forma de onda utilizada foi triangular, unipolar e com frequência de 0,01 Hz, com passo de quantização de cerca de 5 mV. A tensão aplicada variou de um valor máximo (até 20% superior a tensão de circuito aberto da CSSC) e um mínimo de cerca de 10 mV (limite inferior da placa conversora D/A) e excepcionalmente 40 mV no ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcuma. A faixa de tensões englobou o ponto de máxima transferência de potência elétrica em todos os casos.

O catodo foi conectado também a um circuito seguidor de tensão, seguido de um filtro passivo RC de primeira ordem e frequência de corte em torno de 16 Hz, em cuja saída se obteve o sinal da tensão da CSSC. O anodo da CSSC foi ligado a um amplificador de trans-resistência, seguido de um filtro RC similar, em cuja saída se obteve a medida da corrente circulante através da CSSC. Nesta configuração a CSSC foi utilizada como um gerador, enquanto que o gerador de funções foi utilizado para representar uma carga variável conectada à CSSC. Esta variação de carga, por sua vez, causou variações na corrente gerada pela CSSC. Assim foi possível colher sinais de corrente e de tensão em diferentes condições de operação.

O valor da carga resistiva na realimentação do amplificador de trans-resistência foi 986Ω , e os filtros dos sinais de tensão e corrente foram ajustados com os resistores $R_1 = R_2 = 100 \text{ k}\Omega$ e os capacitores $C_1 = C_2 = 100 \text{ nF}$. A frequência de corte dos filtros passivos, aproximadamente 16 Hz, foi calculada conforme a equação 3.1.

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.1)$$

O ganho do INA118 foi ajustado com um resistor externo R_g segundo a equação:

$$G = 1 + \frac{50 \text{ k}\Omega}{R_g} \quad (3.2)$$

Para alcançar um ganho da ordem de 10 foi escolhido um resistor R_g de $5,53 \text{ k}\Omega$. A tensão na entrada analógica AI1 foi encontrada a partir da equação 3.3.

$$V_{AI1} = R.I.G \quad (3.3)$$

A equação 3.4 foi usada para encontrar o valor teórico da corrente I em miliampères através da carga R

$$I = \frac{1000.V_{AI1}}{R.G} = 0,1009997.V_{AI1} \quad (3.4)$$

Os dados obtidos para a calibração do circuito amplificador de trans-resistência podem ser vistos na Figura 3.4. O circuito analógico foi calibrado manualmente, identificando-se pontos da curva de corrente por tensão. A tensão V_{AI} foi medida e verificada contra um multímetro 4500 (ATP/HI-TEK), e a corrente I foi medida e verificada contra outro multímetro 390A (BK Precision Test Bench, EUA). Para uma tensão de 1,465 V foi encontrada uma corrente de 0,15 mA e o ganho experimental, encontrado pelo ajuste por mínimos quadrados foi 0,1024, valor próximo do ganho teórico. As correntes foram medidas na escala de 2 mA e as tensões na escala de 2 V.

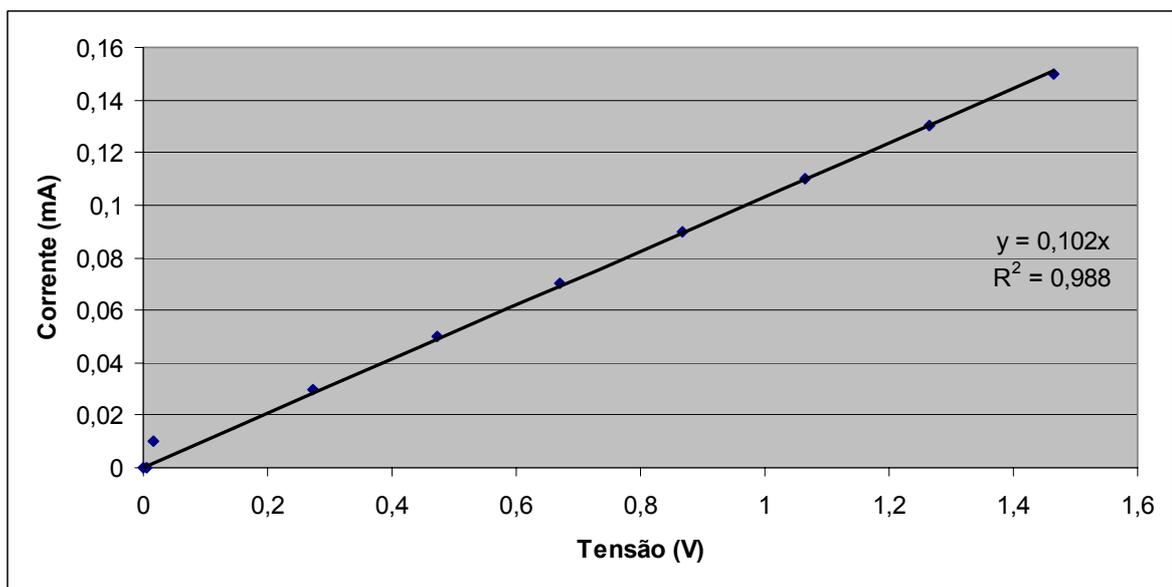


Figura 3.4 – Curva de calibração do circuito analógico. Os pontos foram levantados manualmente e conferidos com o multímetro. O ganho encontrado pela inclinação desta reta ($g_e = 0,1024$) foi bem próximo do ganho teórico ($g_t = 0,1009997$).

A Figura 3.5 mostra uma fotografia do circuito montado em placa universal. Observam-se os três circuitos integrados utilizados. O CI à esquerda é um amplificador operacional 741D com um diodo na saída e o terminal negativo da célula solar conectado em sua entrada inversora. O CI posicionado no meio é o INA118, com o resistor de ganho à sua esquerda e na saída o filtro RC. O CI posicionado à direita é um amplificador operacional TL071 na configuração seguidor com outro filtro RC conectado em sua saída.

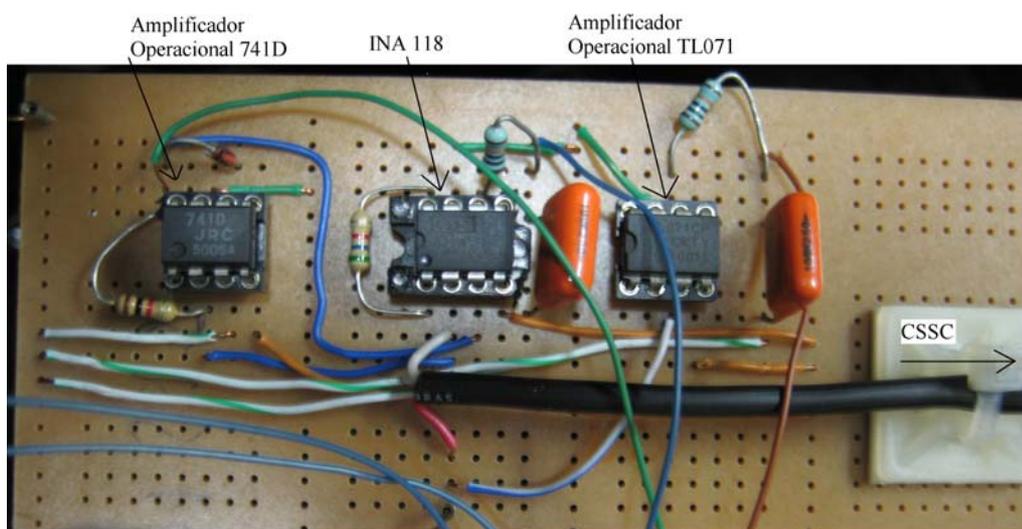


Figura 3.5 – Fotografia do circuito soldado na placa universal mostrando os componentes utilizados. O diagrama do circuito foi apresentado na Figura 3.3.

Os sinais de tensão e corrente da CSSC foram colhidos com uma placa de aquisição A/D PCI 6220 (National Instruments, EUA) à taxa de 100 amostras por segundo por canal, usando-se o programa DAS [12]. Antes de cada experimento foi aferida a linha de base de cada sinal, aplicando-se tensões e correntes nulas.

A potência foi calculada multiplicando a cada instante o valor da tensão através da célula e da corrente produzida pela célula. Para cada ensaio, as curvas de potência e de corrente por tensão ($I \times V$) foram obtidas a partir do segundo ciclo da onda triangular. Os sinais foram processados em Matlab 7.1 (Mathworks, EUA).

3.6 Bancada de ensaios

Uma bancada de ensaios foi construída como segue. Uma fonte de luz e a CSSC foram arranjadas a cerca de 4 cm uma da outra, dentro de uma caixa de papelão revestida em papel camurça negro no seu interior para reduzir a reflexão da luz. A Figura 3.6 mostra fotografia da bancada, com os computadores, a fonte de tensão de 12 V, a caixa de papelão, além dos multímetros e das placas A/D e D/A.

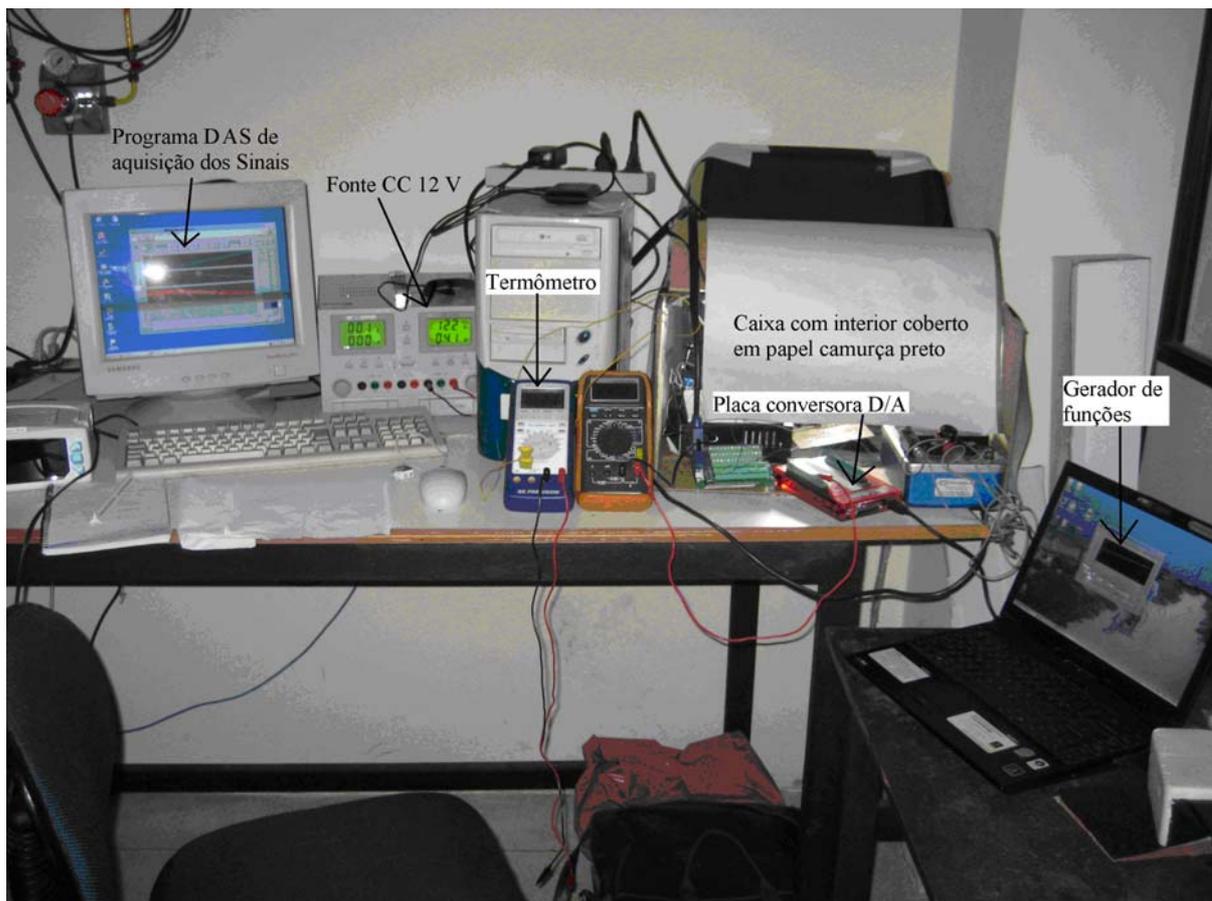


Figura 3.6- Fotografia da bancada de ensaios durante a realização dos experimentos. A CSSC foi posicionada dentro da caixa e ligada ao circuito. O computador à esquerda fazia a aquisição dos sinais de tensão e corrente enquanto que o computador à direita gerava a onda triangular de tensão.

A fonte luminosa usada foi uma lâmpada fluorescente compacta branca de 25 W, fluxo luminoso de 1352 lm e temperatura de cor 6400 K (FLC, Brasil). A caixa dispunha de um sistema de refrigeração lateral e na parte superior. Um ventilador pequeno de 12 V foi posicionado como exaustor na parte superior da caixa e fez com que o ar circulasse constantemente durante os testes, visando a manter temperaturas próximas à do ambiente externo. Durante os ensaios a tampa da caixa foi fechada e a luz do laboratório desligada. A Figura 3.7 apresenta o posicionamento da CSSC próximo à fonte de luz.

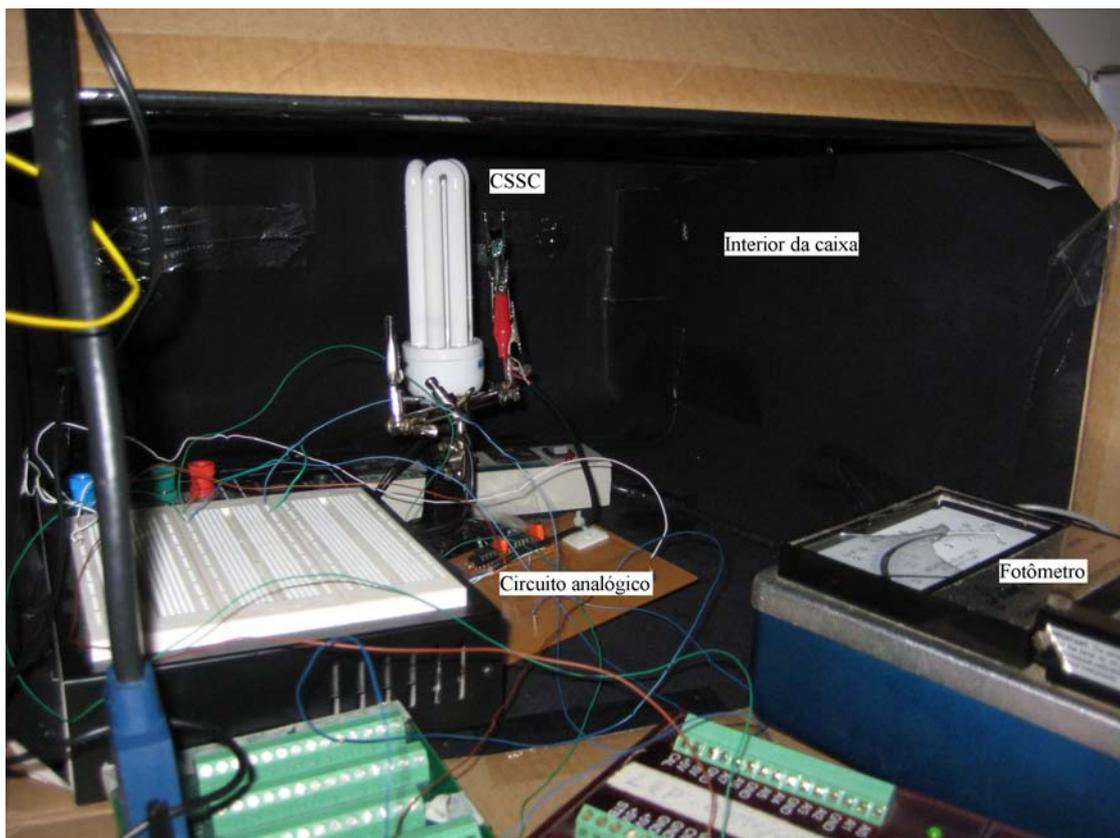


Figura 3.7 – Interior da caixa com detalhe para o posicionamento da CSSC e da fonte de luz.

Um fotômetro LI-185B (LiCor, EUA) foi utilizado para estimar a densidade de fluxo luminoso incidente na CSSC na faixa do visível (400 – 700 nm), que durante os experimentos foi de cerca de $340 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ajustado na escala de $1000 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Um mult\u00edmetro 390A (BK Precision, EUA) equipado com termopar foi utilizado para monitorar a temperatura no interior da caixa, pr\u00f3ximo \u00e0 CSSC.

O desempenho das CSSC foram avaliadas com o fator de preenchimento, *fill factor*. A Equa\u00e7\u00e3o 3.5 apresenta uma compara\u00e7\u00e3o entre a pot\u00eancia m\u00e1xima produzida pela c\u00e9lula e o produto da tens\u00e3o de circuito aberto com a corrente de curto circuito.

$$FF = \frac{P_{\max}}{I_{cc} V_{ca}} \quad (3.5)$$

O *fill factor* (FF) compara uma \u00e1rea retangular produzida pelo ponto de m\u00e1xima pot\u00eancia na curva de polariza\u00e7\u00e3o com outra \u00e1rea retangular produzida pela tens\u00e3o de circuito aberto e corrente de curto circuito. O FF \u00e9 determinante para encontrar a efici\u00eancia de c\u00e9lulas solares. Neste experimento a corrente de curto-circuito n\u00e3o foi encontrada, logo uma aproxima\u00e7\u00e3o para esta corrente foi calculada aplicando uma regress\u00e3o linear atrav\u00e9s da fun\u00e7\u00e3o

polyfit do MATLAB. Em cada ensaio a regressão foi feita com valores de corrente no intervalo de 0,15 V até a tensão mínima.

3.7 Ensaio realizados

Os ensaios na célula A foram realizados com o extrato acetônico agitado por 24 h, seguido pelos extratos acetônico, etanólico e metanólico agitados por 1 hora, nessa sequência. A célula B foi usada para os ensaios sem corante (experimento branco) e depois com o extrato aquoso de feijões. A seguir encontram-se os procedimentos detalhados realizados em cada célula:

Célula A

1. A placa anódica foi imersa por 30 minutos no extrato acetônico de 24 h;
2. A CSSC foi montada conforme seção 3.3 e conectada ao circuito para ensaio;
3. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento;
4. Após o ensaio, a célula foi desconectada do circuito e desmontada;
5. A placa catódica foi lavada com água destilada e preparada novamente;
6. A placa anódica foi imersa em um recipiente com hipoclorito de sódio por cerca de 30 minutos até descolorir, e depois enxaguada com água destilada;
7. A placa anódica foi imersa em outro recipiente contendo o próximo extrato de cúrcuma a ser ensaiado, repetindo-se os passos anteriores a cada ensaio.

Célula B

1. O experimento branco, sem corante, foi realizado com a placa anódica ainda sem corante;
2. A CSSC foi montada conforme seção 3.3 e conectada ao circuito para ensaio;
3. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento;
4. As duas placas foram enxaguadas com água destilada;
5. A placa anódica foi imersa no extrato de feijão por 30 minutos;
6. A CSSC foi montada e posicionada na bancada para o ensaio;
7. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento.

3.8 Reagentes e materiais

O etanol, o metanol, a acetona e o ácido acético foram adquiridos da VETEC, Rio de Janeiro, grau analítico P.A. O hipoclorito de sódio usado foi comercial (água sanitária, marca Kokino's). O pó coloidal de TiO₂ P-25 (Degussa), os vidros condutores, a solução eletrolítica, os ganchos de fixação e o lápis de grafita foram fornecidos com o kit educacional "Nanocrystalline Solar Cell Kit, Recreating Photosynthesis" da Institute for Chemical Education, University of Wisconsin – Madison, EUA [9]. O surfactante Triton X-100 foi adquirido da Sigma Chemical Corporation, EUA. O feijão foi da marca Combrasil, e a cúrcuma em pó, adquirida do mercado local.

4 Experimento 1: Resultados

4.1 Extratos de cúrcuma e de feijão

A Figura 4.1 apresenta quatro extratos preparados com cúrcuma. Dois dos extratos preparados foram com acetona 100% P.A ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), outro com etanol 95% P.A ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), e por último com metanol P.A. (CH_3OH).

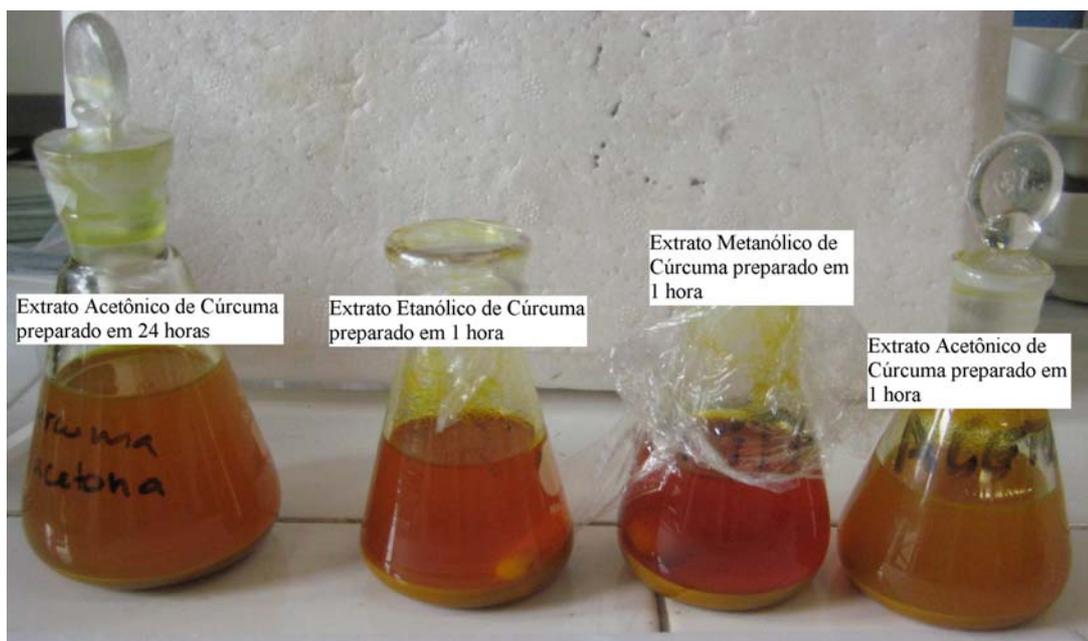


Figura 4.1 – Fotografia dos extratos de cúrcuma preparados no laboratório. O primeiro extrato foi preparado com acetona agitando por 24 horas. O segundo extrato foi preparado com etanol 95 % no agitador magnético por 1 hora. O terceiro extrato foi preparado com metanol agitado por 1 hora e por último foi preparado outro extrato de acetona agitado por uma hora.

Foram preparados outros 6 extratos com feijões pretos. Em três destes extratos eles foram moídos e nos outros três usados inteiros. Decidiu-se que os frascos com as soluções de feijão seriam agitados manualmente por somente 1 hora, a fim de evitar a fermentação.

A Figura 4.2 apresenta os testes feitos com os feijões moídos. No erlenmeyer da esquerda, de cor mais escura, foram colocados 35 g de feijões previamente moídos e 100 mL de água. Todos os frascos foram vedados com filme PVC e a mistura foi posta no agitador magnético por uma hora. O mesmo procedimento foi seguido misturando aos feijões moídos 100 mL de metanol e 100 mL de etanol. O frasco do meio contém a solução metanólica e o da direita a etanólica. Observou-se que com os feijões moídos a extração ocorreu de forma mais rápida porém se recuperou menos solvente. Foram recuperados mais solventes com os feijões inteiros, porém somente com água conseguiu-se extrair uma quantidade significativa de

pigmentos. A melhor extração ocorreu com água, seja com feijões moídos ou inteiros. A opção pelos feijões em grãos foi a rápida absorção de água pelo amido dos feijões moídos a ponto de absorver quase toda a água de extração após uma hora.

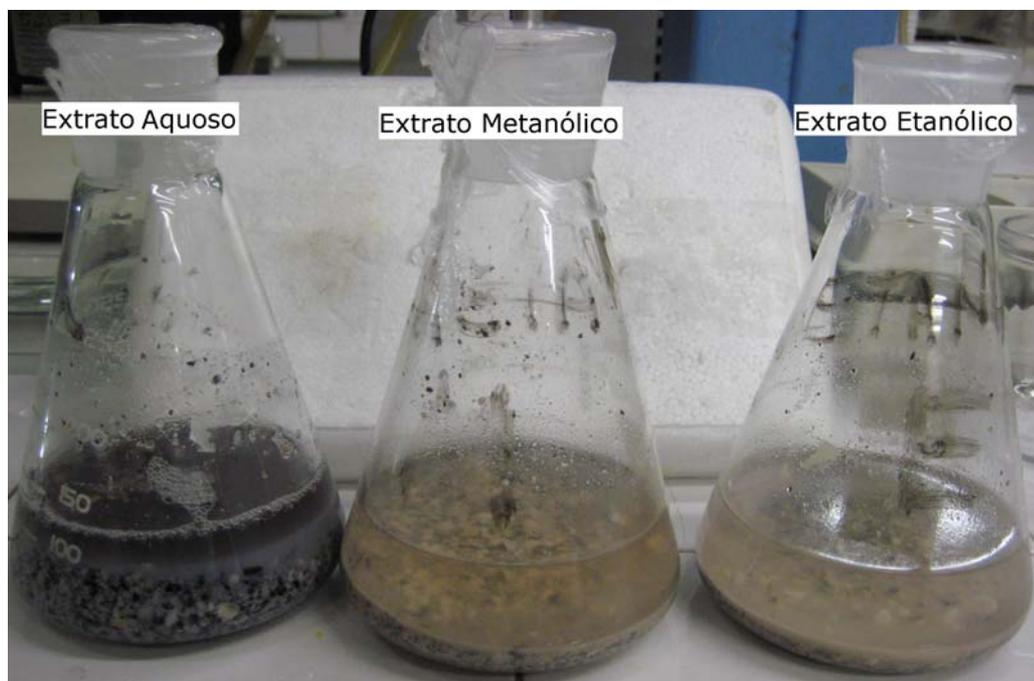


Figura 4.2 – Fotografia dos três preparados de feijão moído. As massas de soluto e solvente usadas foram as mesmas do preparo com feijões em grãos.

A Figura 4.3 apresenta os frascos com feijões em grãos após uma hora de agitação. O frasco à esquerda contém 35 g de feijões em 100 mL de etanol, o frasco à direita contém 35 g de feijões em 100 mL água e o frasco do meio, 35 g de feijões em 100 mL de metanol. Os frascos foram vedados com filme de PVC.



Figura 4.3 – Fotografia dos três preparados de feijão em grãos. O frasco à esquerda contém 35 g de feijões em 100 mL de etanol, o frasco à direita contém 35 g de feijões em 100 mL água e o frasco do meio, 35 g de feijões em 100 mL de metanol.

4.2 Ensaio

Os ensaios foram realizados com uma densidade de fluxo luminoso de $340 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e a uma temperatura sobre a CSSC de $29 \text{ }^\circ\text{C}$ com a luz acesa e $28 \text{ }^\circ\text{C}$ com ela apagada. A temperatura fora da caixa permaneceu em torno de 21 a $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Os gr\u00e1ficos a seguir mostram os sinais temporais da corrente e tens\u00e3o obtidos nos ensaios com as c\u00e9lulas A e B. A Figura 4.4 e a Figura 4.5 mostram os experimentos brancos realizados com a c\u00e9lula B.

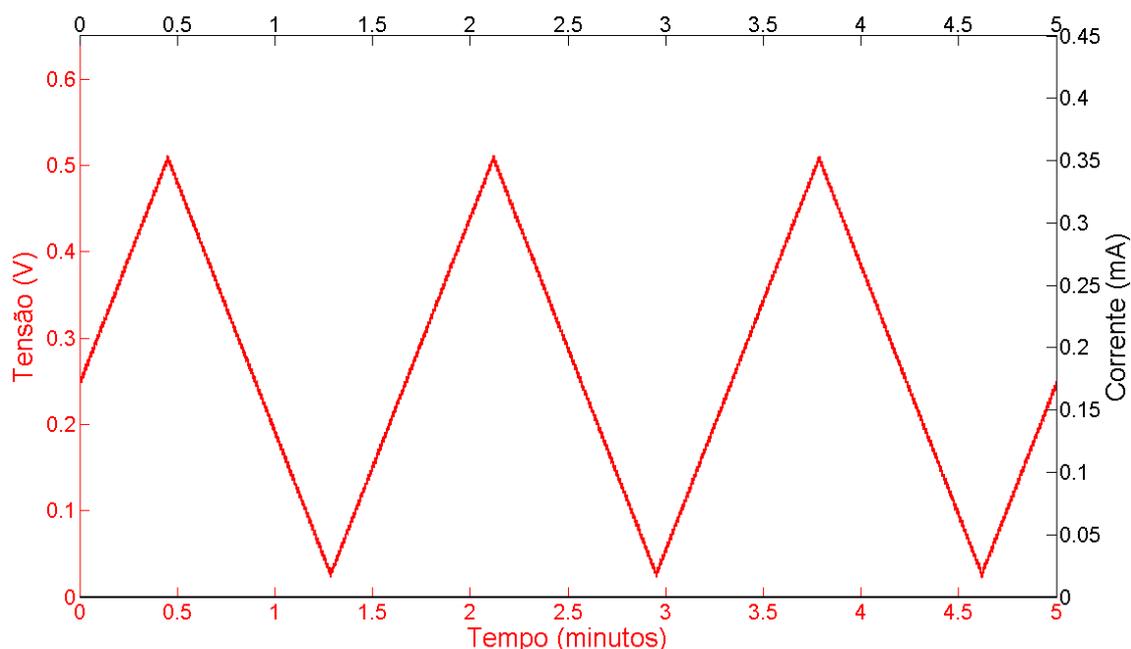


Figura 4.4 - Ensaio realizado com a c\u00e9lula B sem corante, e com luz. A corrente foi medida com a CSSC posicionada a 4 cm da fonte de luz com densidade de fluxo luminoso de $340 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e a uma temperatura de $29 \text{ }^\circ\text{C}$.

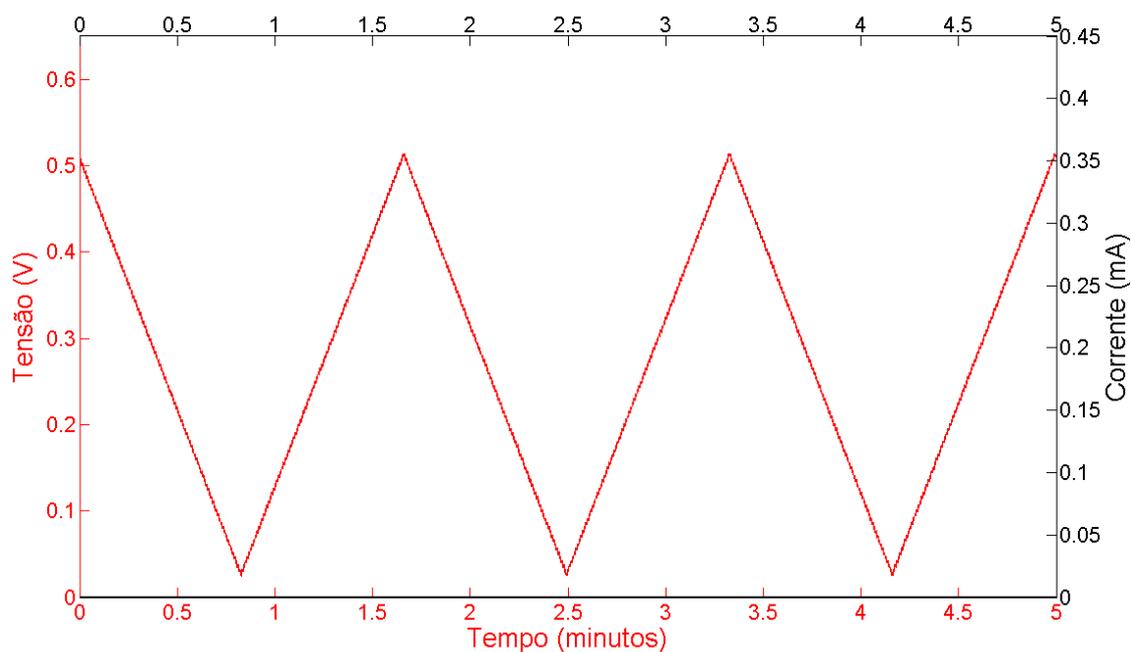


Figura 4.5 - Ensaio realizado com a célula B sem corante, e sem luz com as mesmas condições do experimento com luz e a uma temperatura de 28 °C.

A Figura 4.6 a seguir apresenta os sinais temporais de corrente e tensão gerada pela célula A com extrato acetônico de cúrcuma 1 h.

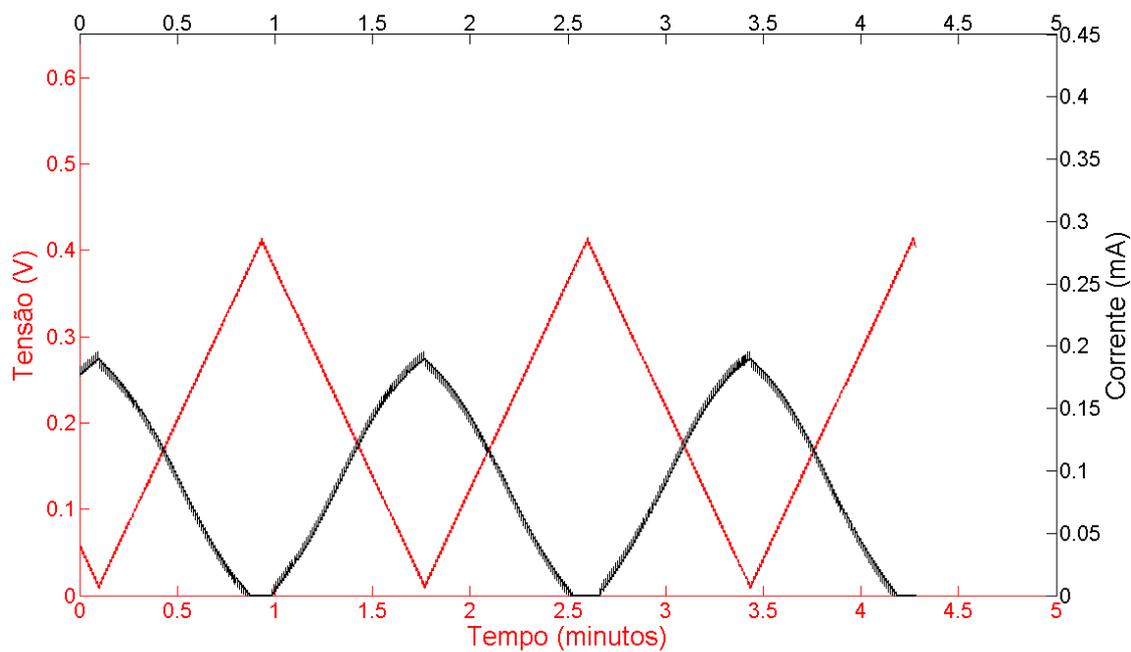


Figura 4.6 - Ensaio realizado com a célula A corada com extrato acetônico de cúrcuma de 1 h.

A Figura 4.7 apresenta os sinais temporais de corrente (preto) e tensão (vermelho) da célula A corada com extrato etanólico de cúrcuma.

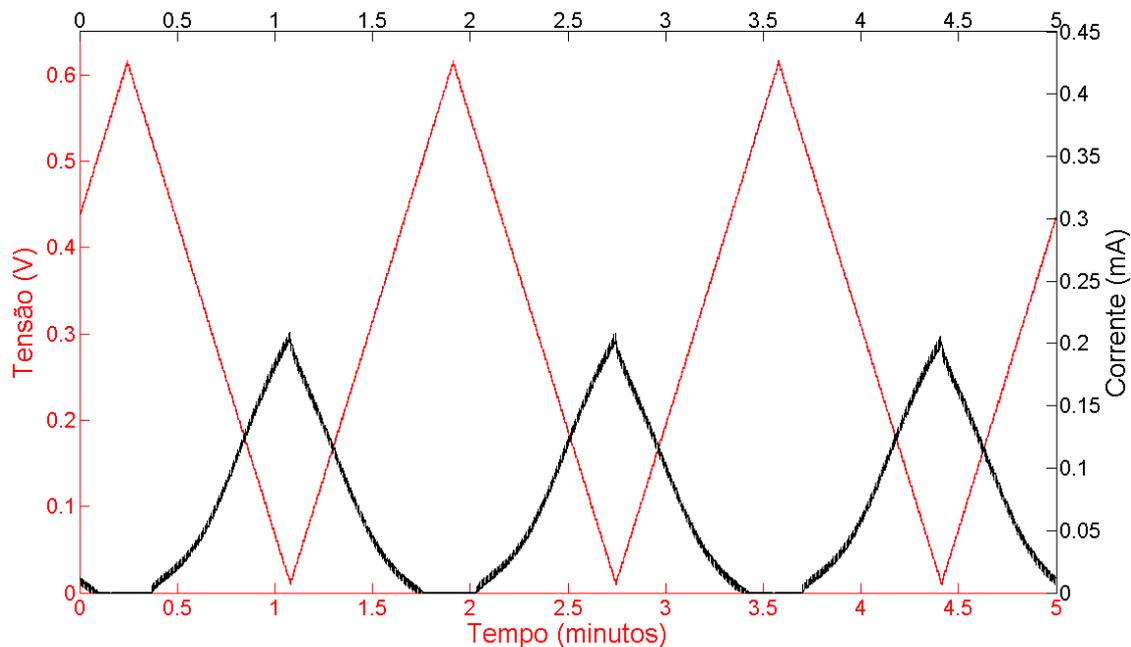


Figura 4.7 - Ensaio realizado com a célula A corada com extrato etanólico de cúrcuma.

A Figura 4.8 mostra os sinais temporais de tensão e corrente da célula A corada com extrato metanólico de cúrcuma.

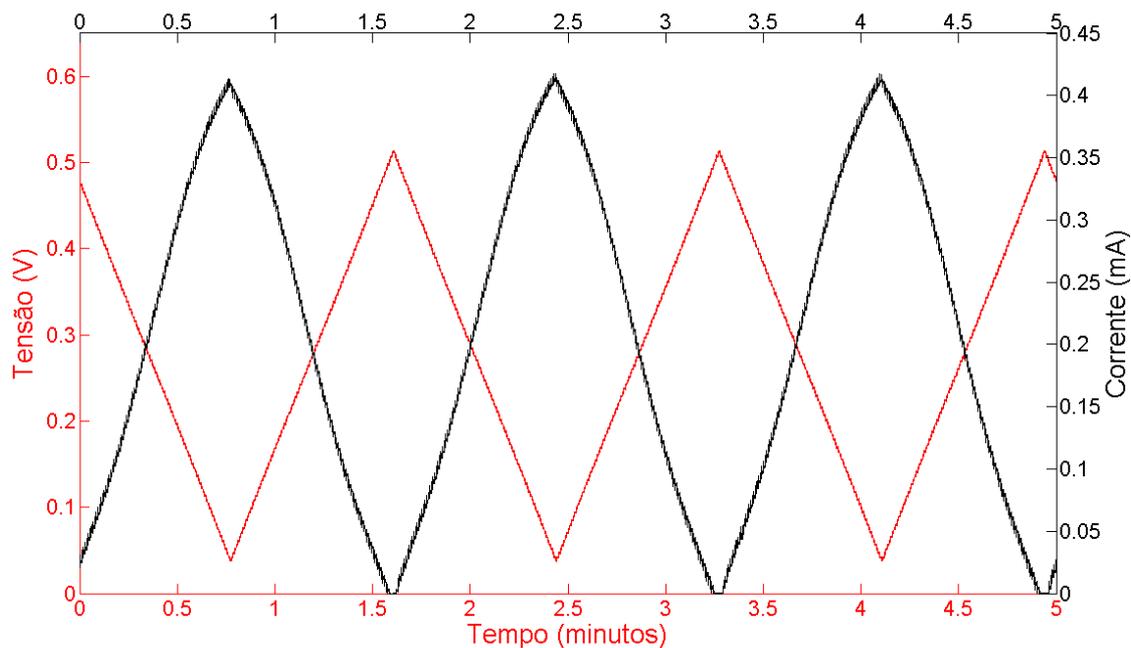


Figura 4.8 - Ensaio realizado com a célula A corada com extrato metanólico de cúrcuma. A tensão variou de 40 mV até pouco além da tensão de circuito aberto.

A Figura 4.9 apresenta os sinais ao longo do tempo da corrente e da tensão gerada pela CSSC B corada com extrato de feijão.

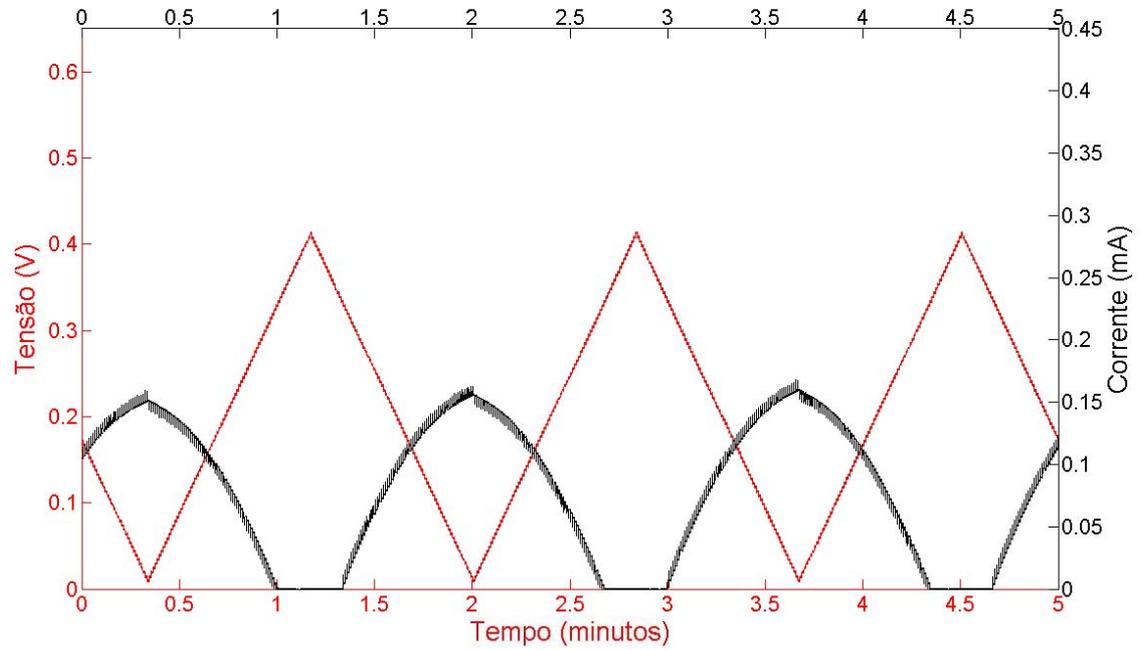


Figura 4.9 - Ensaio realizado com a célula B corada com extrato aquoso de feijão sem agitação.

A Figura 4.10 apresenta os sinais temporais da corrente em todos os ensaios realizados com as células A e B.

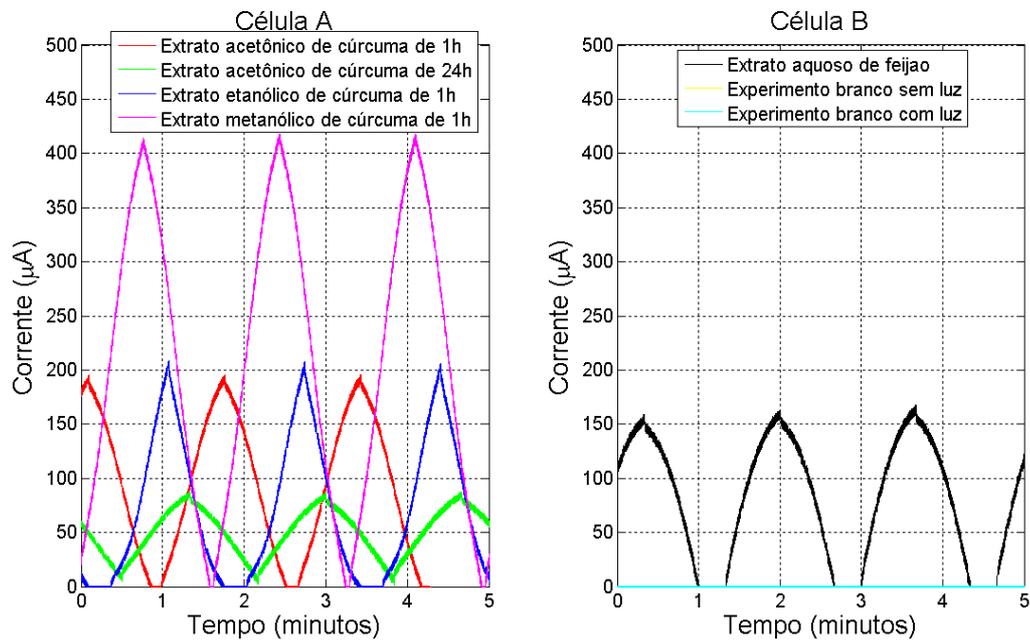


Figura 4.10 – Sinais temporais das correntes geradas nos ensaios realizados com as células A e B. As correntes foram colhidas em um intervalo de 5 minutos e variavam de zero até um valor máximo próximo da condição de curto circuito. A maior corrente foi atingida para o ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcuma com a célula A. O ensaio realizado com o extrato acetônico de cúrcuma mantido em agitador por uma hora obteve melhor resultado do que quando mantido por 24 horas. Os sinais de corrente obtidos nos experimentos branco ficaram sobrepostas já que em ambos os casos a corrente está muito pequena para esta escala.

Os ensaios realizados com a CSSC na escuridão não apresentaram corrente significativa. A Figura 4.11 apresenta a corrente gerada com os extratos de cúrcuma em acetona agitado por uma hora, etanol e metanol, além do extrato aquoso de feijões. O gráfico está na mesma escala dos gráficos anteriores.

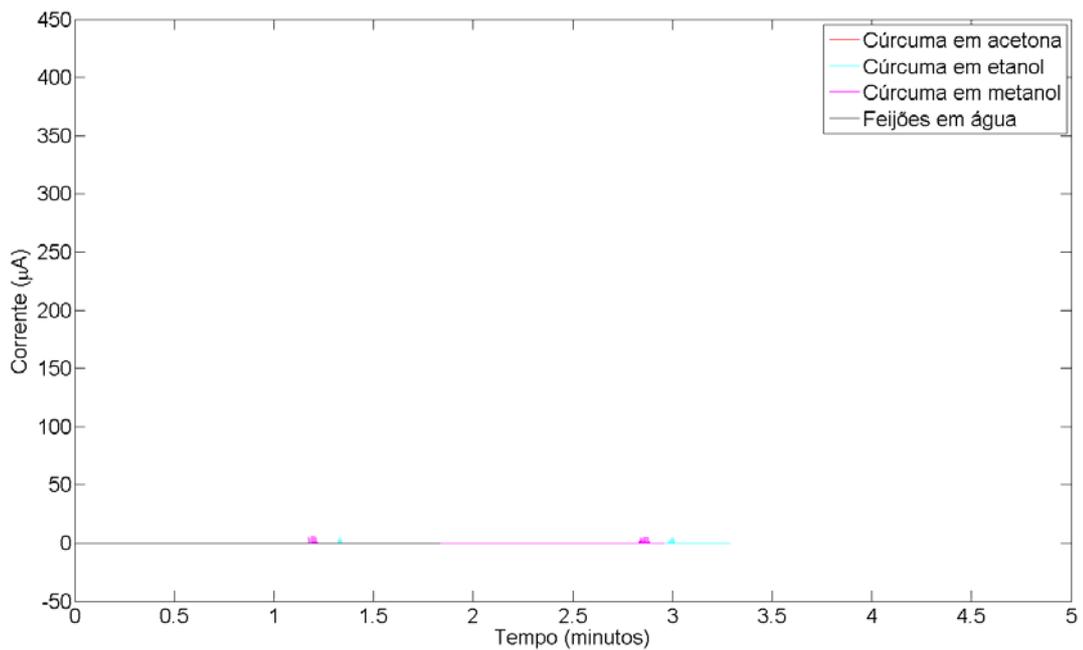


Figura 4.11 – Ensaio realizado no escuro com as células A e B.

A Figura 4.12 apresenta um ciclo de desligamento e religamento da iluminação no ensaio realizado com a CSSC corada com extrato de feijões. Este ensaio foi realizado com a célula B após ela ter sido usada no experimento branco e no ensaio com o extrato de feijão. É possível que seja este o motivo da corrente máxima ($81 \mu\text{A}$) ser aquém daquela obtida por esta mesma CSSC ($172 \mu\text{A}$ - Tabela 4.1). A tensão permaneceu em 10 mV durante todo ensaio.

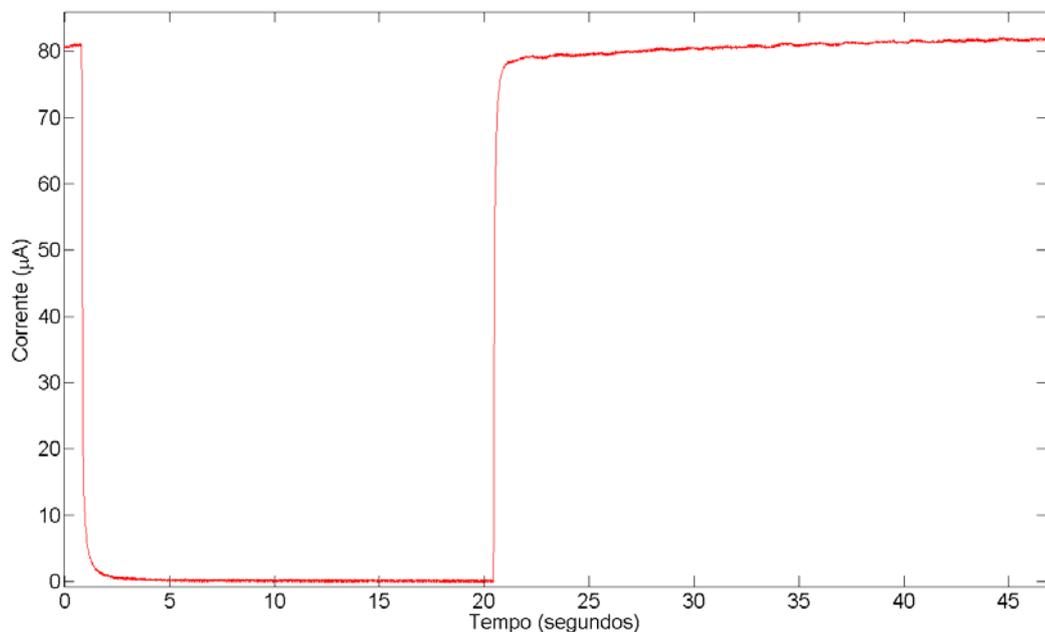


Figura 4.12 – Resposta da célula B quando a luz é desligada e depois ligada, a tensão permaneceu em 10 mV durante este ensaio.

4.3 Curvas de polarização e de potência

A Figura 4.13 apresenta as curvas de polarização da CSSC. As curvas descrevem o comportamento das células com a variação da carga. Note-se que o ensaio realizado com o extrato metanólico de cúrcuma apresentou o maior valor de corrente (414 μA). Os outros ensaios, com exceção do ensaio realizado com extrato acetônico de cúrcuma mantido no agitador por 24 horas, geraram resultados similares com correntes máximas entre 165 e 205 μA . A corrente máxima obtida com o ensaio realizado com extrato acetônico de 24 horas (83 μA) foi muito inferior àquelas obtidas nos outros ensaios realizados. As tensões de circuito aberto foram diferentes em cada ensaio. A maior tensão de circuito aberto foi obtida com o extrato etanólico de cúrcuma (0,53 V). O ensaio realizado com o extrato aquoso de feijão apresentou o menor valor para a tensão de circuito aberto (0,34 V).

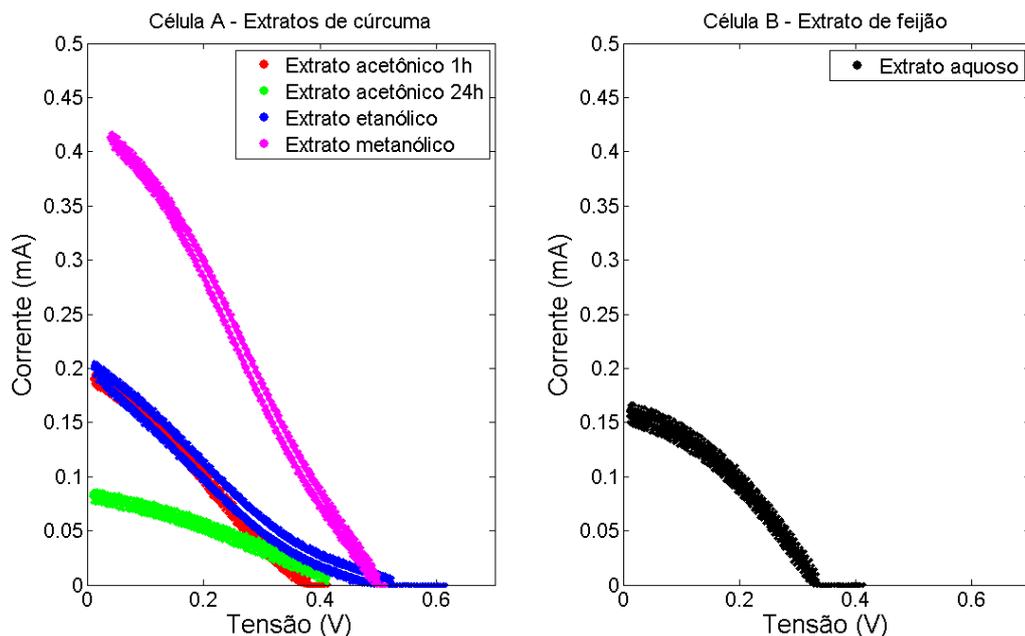


Figura 4.13 - Curvas IxV da CSSC com os extratos de cúrcuma no painel da esquerda e com o extrato aquoso de feijão no painel da direita. Note-se que o ensaio realizado com a CSSC corada com extrato aquoso de feijão obteve corrente máxima de 0,17 mA, valor próximo dos experimentos realizados com os extratos acetônico 1h (0,19 mA) e etanólico (0,21 mA) de cúrcuma. O ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcuma obteve a maior corrente (0,41 mA). Note-se também que o ensaio realizado com a acetona mantida no agitador magnético por 1 hora obteve uma corrente máxima duas vezes maior que àquela alcançada no ensaio realizado com o mesmo extrato, porém mantido no agitador por 24 horas.

O maior FF foi obtido com o extrato aquoso de feijão ($FF = 0,38$), seguido dos extratos acetônico 24 h ($FF = 0,35$), acetônico 1h ($FF = 0,30$), metanólico ($FF = 0,27$), e etanólico ($FF = 0,22$) de cúrcuma, nessa ordem. Conforme mencionado anteriormente, a corrente de curto-circuito foi encontrada através de uma regressão linear da corrente.

A Figura 4.14 apresenta as curvas de potência por tensão. Note-se que a maior potência foi atingida no experimento realizado com extrato metanólico de cúrcuma ($62 \mu W$), e a menor foi obtida no ensaio realizado com a cúrcuma em acetona mantida no agitador magnético por 24 horas ($12 \mu W$). Com exceção destes dois ensaios, os outros experimentos obtiveram resultados similares, com potências máximas próximas de $20 \mu W$.

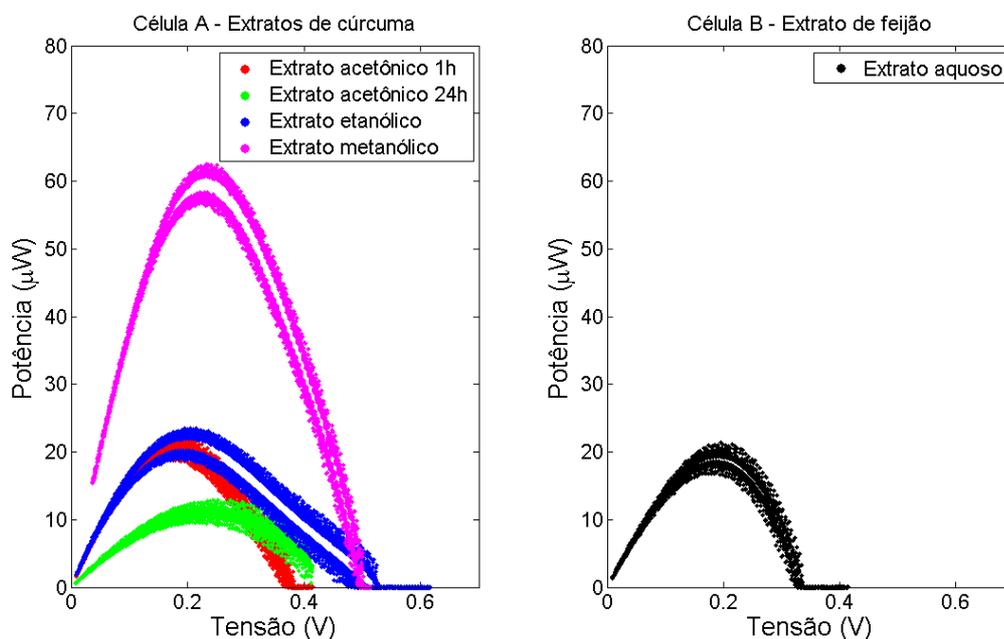


Figura 4.14 - Curva de potência gerada nos ensaios. A curva preta refere-se à potência obtida no ensaio realizado com extrato aquoso de feijão preto e a potência máxima obtida foi $21 \mu W$. As outras curvas se referem aos ensaios realizados com os extratos de cúrcuma. A maior potência foi obtida no ensaio com extrato metanólico de cúrcuma ($62 \mu W$), seguido pelo extrato etanólico de cúrcuma ($23 \mu W$), extrato acetônico 1h de cúrcuma ($22 \mu W$) e por fim extrato acetônico 24h de cúrcuma ($12 \mu W$).

As curvas de polarização e de potência foram obtidas usando apenas o segundo ciclo dos sinais, já que a corrente produzida diminuiu ao longo do tempo.

4.4 Detalhe da variação de corrente em torno de um degrau de quantização de tensão

A Figura 4.15 apresenta em detalhe o instante no qual a CSSC começa a gerar corrente elétrica devido ao degrau de tensão nos ensaios realizados com as células A e B.

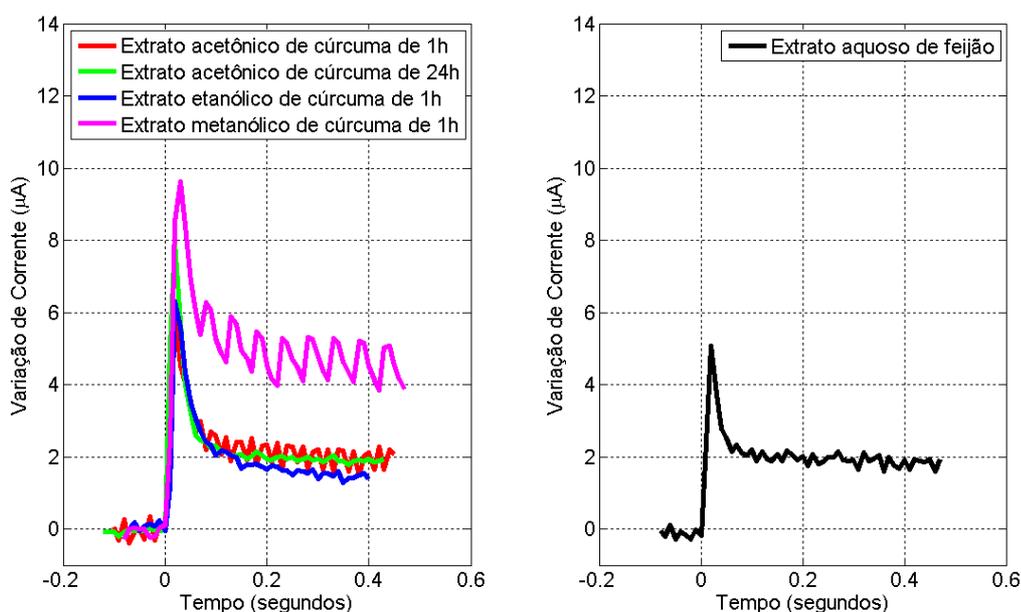


Figura 4.15 - Detalhe da variação de corrente durante a rampa descendente de tensão, em torno de um degrau de quantização de tensão. Estão representados trechos dos sinais de corrente obtidos com a célula A (painel à esquerda) e célula B (painel à direita).

A Tabela 4.1 apresenta os valores máximos de corrente e potência encontrados.

Tabela 4.1 - Correntes e potências máximas para cada ensaio

	Branco sem luz	Branco com luz	Extrato acetônico de cúrcuma 1 h	Extrato acetônico de cúrcuma 24 h	Extrato etanólico de cúrcuma	Extrato metanólico de cúrcuma	Extrato aquoso de feijões
Célula utilizada	B	B	A	A	A	A	B
Corrente máxima (μA)	0,24	0,31	191	83	205	414	165
Potência máxima (μW)	0,12	0,13	22	12	23	62	21

A Tabela 4.2 apresenta as densidades de potência e correntes máximas obtidas nos ensaios realizados no escuro. A densidade de potência foi calculada a partir da área da CSSC em contato com o eletrólito de aproximadamente 4 cm².

Tabela 4.2 – Resultado dos ensaios realizados no escuro

	Célula utilizada	Densidade de Potência Máxima (mW.m ⁻²)	Corrente Máxima (μA)
Sem corante	B	0,30	0,24
Extrato acetônico de cúrcuma 1h	A	0,16	0,28
Extrato etanólico de cúrcuma	A	0,15	0,15
Extrato metanólico de cúrcuma	A	0,18	0,18
Extrato aquoso de feijão	B	0,19	0,21

A Tabela 4.3 apresenta as densidades de potência e de corrente máxima obtidas nos ensaios realizados na presença de luz. A densidade de potência foi calculada a partir da área aproximada da CSSC em contato com a solução eletrolítica.

Tabela 4.3 – Resultados dos ensaios realizados com luz

	Célula utilizada	Densidade de Potência Máxima (mW.m ⁻²)	Densidade de Corrente Máxima (mA.cm ⁻²)
Sem corante	B	0,33	0
Extrato acetônico de cúrcuma 1h	A	54	0,05
Extrato acetônico de cúrcuma 24 h	A	29	0,02
Extrato etanólico de cúrcuma	A	57	0,05
Extrato metanólico de cúrcuma	A	155	0,10
Extrato aquoso de feijão	B	52	0,04

5 Experimento 2: Materiais e Métodos

Após a análise dos resultados do experimento 1, decidiu-se realizar outro experimento com duas CSSCs coradas com extrato metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão respectivamente.

5.1 Preparo do extrato metanólico de cúrcuma

Os procedimentos foram similares aos realizados no experimento 1. Porém nesta etapa foram utilizados 1,00 g de pó de cúrcuma e 10 mL de metanol P.A. Estes foram colocados num erlenmeyer de rolha esmerilhada, que depois foi fechado com tampa, vedado com parafilme e posto no agitador magnético por uma hora. A solução foi então filtrada com um filtro de papel médio, n. 2 (Melitta, Brasil) colocado sobre um funil. O extrato filtrado foi coletado em um erlenmeyer, fechado com a tampa, vedado com parafilme, coberto por papel alumínio e armazenado na geladeira (7 °C) por aproximadamente 2 horas.

5.2 Preparo do extrato aquoso de feijão

Foram colocados 75,00 g de feijões em grãos e 75 mL de água destilada num erlenmeyer, que foi vedado com parafilme. A mistura foi colocada para descansar mexendo levemente a cada 10 minutos por uma hora. O extrato aquoso foi filtrado com gaze tipo Queijo e coletado num erlenmeyer e os feijões descartados. O erlenmeyer foi vedado com parafilme, coberto por papel alumínio e armazenado na geladeira (7 °C) por aproximadamente 2 horas.

5.3 Construção da CSSC

Os mesmos procedimentos descritos para o experimento 1 foram realizados no preparo da placa anódica (ver seção 3.3). Porém neste experimento foi utilizado um forno mufla para sinterizar as placas. Duas placas anódicas cobertas por TiO₂ foram colocadas na mufla por duas horas na temperatura de 500 °C. As placas permaneceram por mais 2 horas esfriando lentamente até atingir uma temperatura de 60 °C. Nesta temperatura, abriu-se a mufla e retirou-se as placas.

Cada placa foi colocada dentro de um béquer pequeno. Os extratos de cúrcuma e de feijão foram retirados da geladeira, abertos e cada um despejado sobre uma placa anódica. Após 30 minutos as placas foram retiradas do béquer e levadas para a montagem e conexão ao circuito. A CSSC foi montada com esta placa e o contra-eletródo de grafita. Foi utilizada a mesma solução eletrolítica de I/I_3^- contendo uma mistura de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodeto de potássio (KI) com $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de iodo (I_2) em etilenoglicol. Uma gota da solução eletrolítica foi depositada e se espalhou por ação capilar entre as placas. Por último, a CSSC foi fixada com ganchos de fixação e conectada por garras tipo jacaré ao circuito para os ensaios.

Uma pequena modificação no circuito foi feita para corrigir o erro proporcionado pela placa D/A Labjack. A correção consistiu em uma chave de curto-circuito que foi colocada em paralelo com a placa D/A para forçar tensão nula e portanto obter as correntes de curto-circuito em cada ensaio.

5.4 Ensaios realizados

Foi realizado um ensaio com a placa corada com o extrato metanólico de cúrcuma (Célula A) e outro com extrato aquoso de feijão (Célula B). A CSSC foi posicionada a 0,5 cm da fonte de luz, com densidade de fluxo luminoso de cerca de $900 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, ajustado na escala de $3000 \mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ nos dois ensaios. A temperatura sobre a CSSC ($32 \text{ }^\circ\text{C}$) e a temperatura ambiente do laborat\u00f3rio ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) foram anotadas. A frequ\u00eancia da onda triangular de tens\u00e3o foi ajustada primeiro em 0,01 Hz e depois em 0,003 Hz nos dois ensaios. A tens\u00e3o m\u00ednima foi ajustada em 0 V e a m\u00e1xima um pouco superior (20%) a tens\u00e3o de circuito aberto.

6 Experimento 2: Resultados

6.1 Ensaios

A seguir encontram-se as curvas temporais de corrente e tensão dos ensaios realizados com o extrato de cúrcuma para as duas frequências da onda triangular de tensão. A Figura 6.1 mostra o resultado para a frequência de 0,01 Hz, e a Figura 6.2 para a frequência de 0,003 Hz.

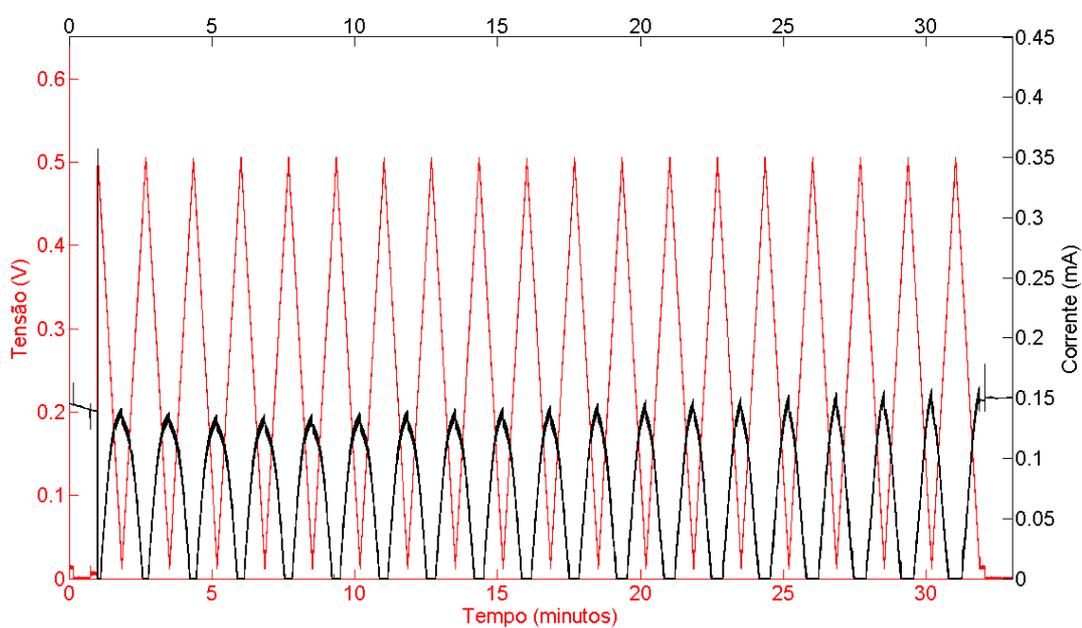


Figura 6.1 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato metanólico de cúrcuma com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. Note que ocorreu um aumento da corrente máxima ao longo do experimento.

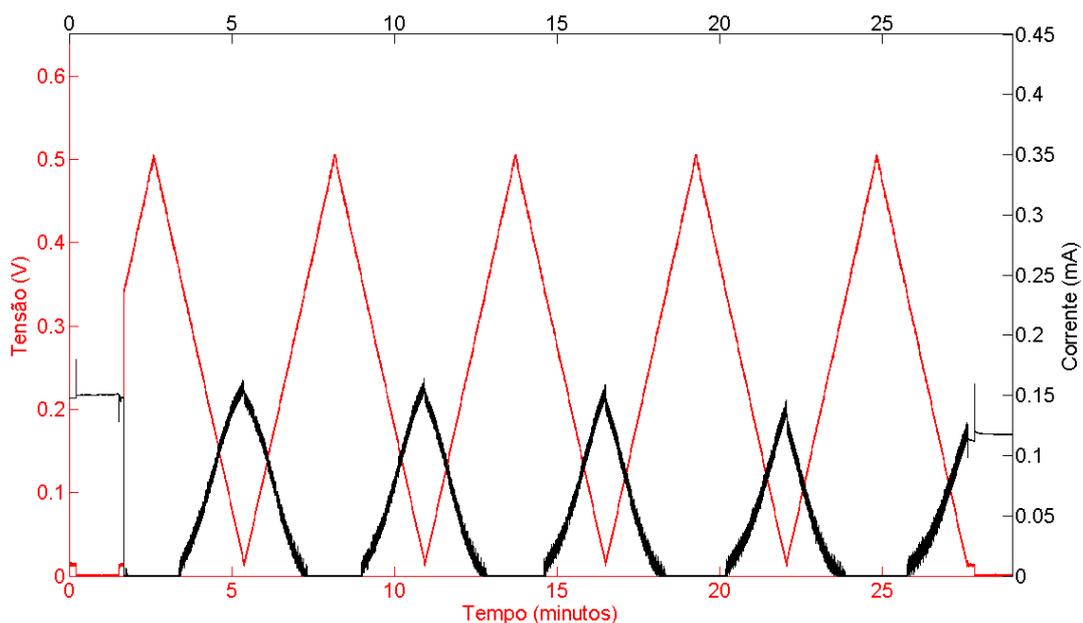


Figura 6.2 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato metanólico de cúrcuma com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,003 Hz. Note a redução da corrente máxima ao longo do experimento.

A seguir encontram-se as curvas temporais de corrente e tensão dos ensaios realizados com o extrato de feijão para as duas frequências da onda triangular de tensão. A Figura 6.3 mostra o resultado para a frequência de 0,01 Hz, e a Figura 6.4 para a frequência de 0,003 Hz.

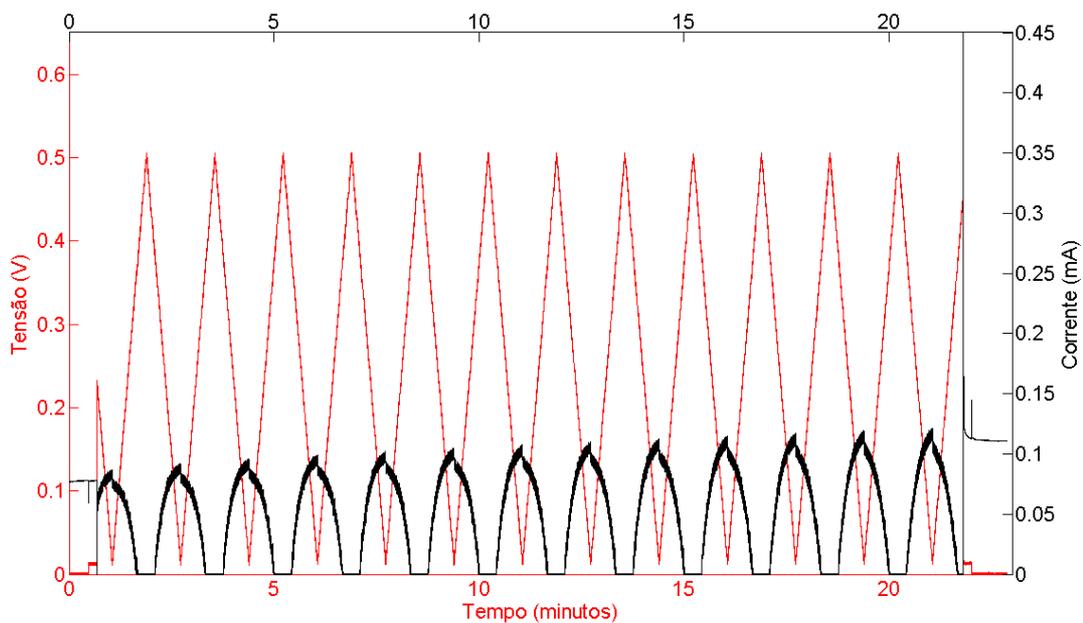


Figura 6.3 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato aquoso de feijão com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. Note o aumento da corrente máxima ao longo do experimento.

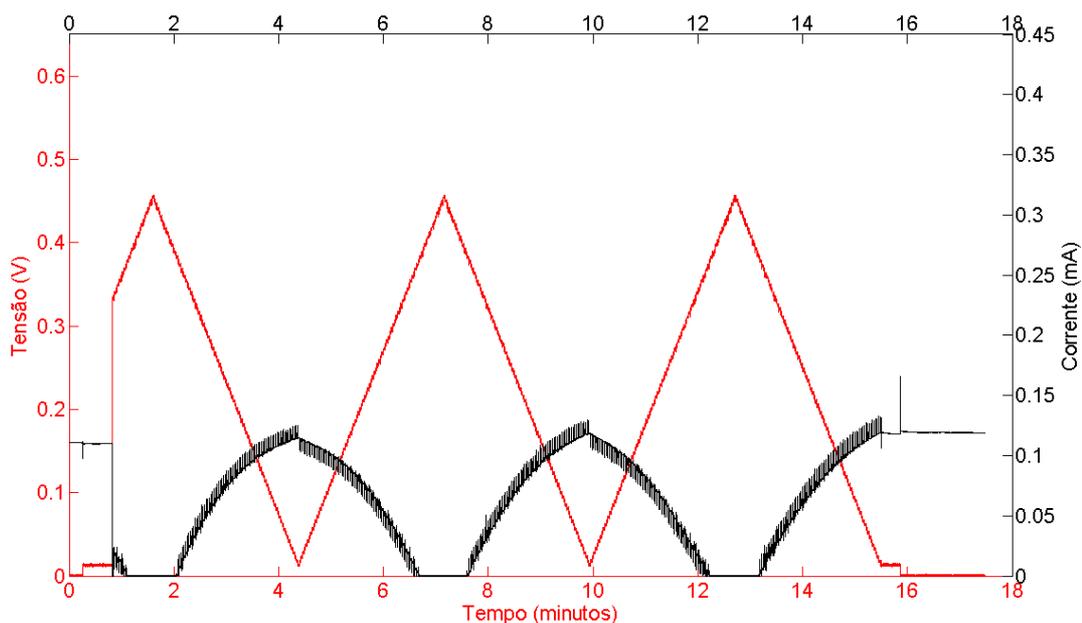


Figura 6.4 – Sinais temporais da corrente e tensão com extrato aquoso de feijão com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,003 Hz.

6.2 Curvas de polarização e de potência

A Figura 6.5 a seguir mostra as curvas de corrente por tensão e de potência por tensão obtidas a partir dos ensaios realizados com os extratos de cúrcuma e de feijão. As curvas foram geradas com o segundo ciclo da aquisição.

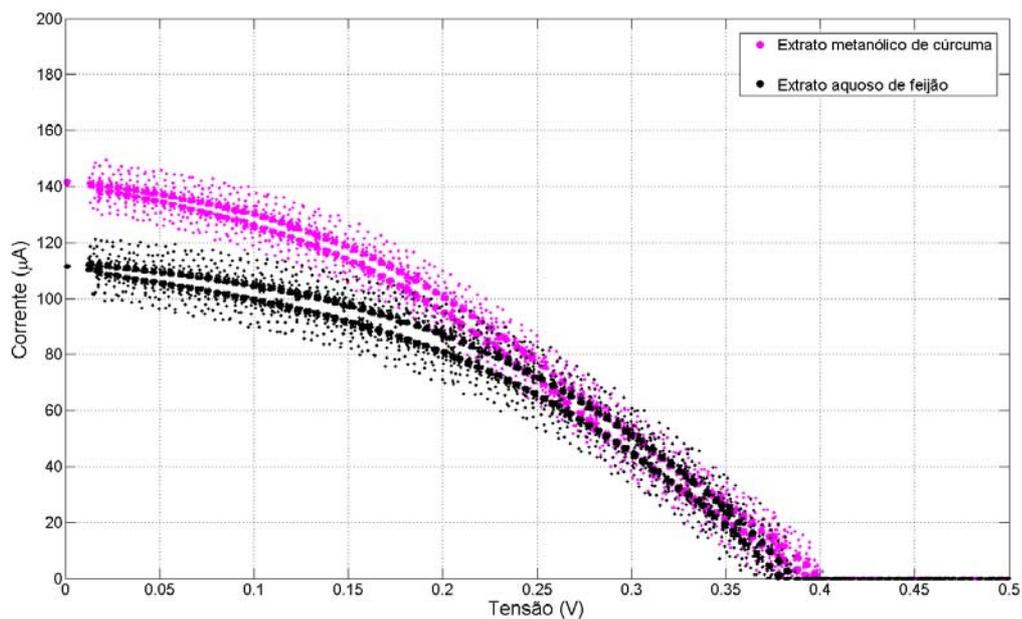


Figura 6.5 – Curvas I por V para os extratos metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão, com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. A curva se refere ao segundo ciclo da aquisição.

A Figura 6.6 apresenta as curvas I por V em dois instantes (2° ciclo e 11° ciclo), para os dois ensaios realizados com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.

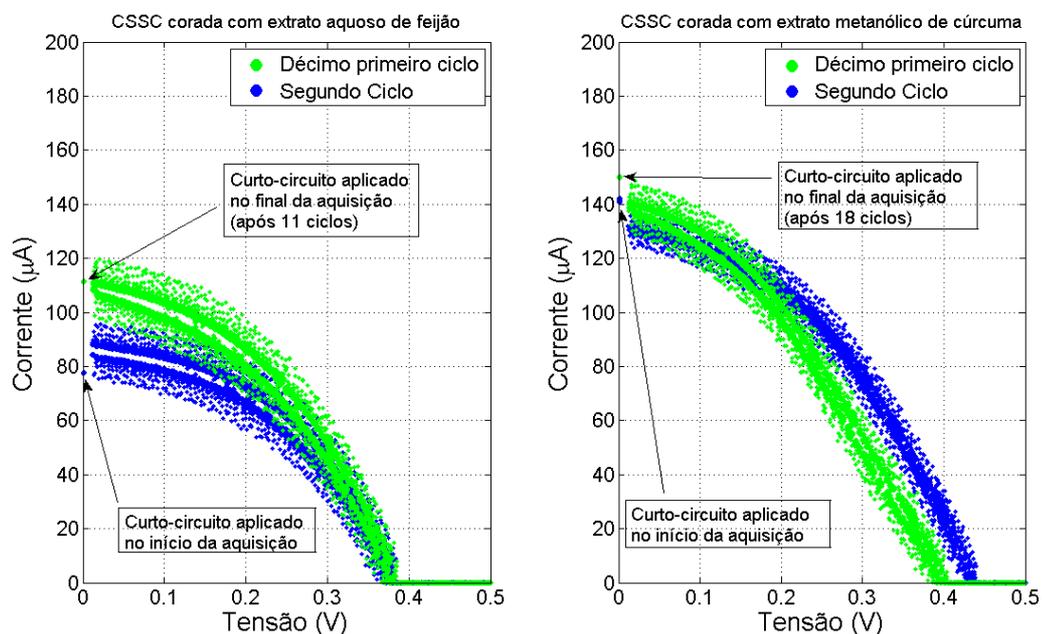


Figura 6.6 – Curvas I por V em dois instantes diferentes, segundo e décimo primeiro ciclos. Pannel à esquerda: Extrato aquoso de feijão. Pannel à direita: Extrato metanólico de cúrcuma.

A Figura 6.7 apresenta as curvas I por V dos ensaios realizados com o extrato de cúrcuma (magenta) e de feijão (preto), na frequência de 0,01 Hz (panel à esquerda) e 0,003 Hz (panel à direita). Os sinais colhidos são referentes ao segundo ciclo de aquisição.

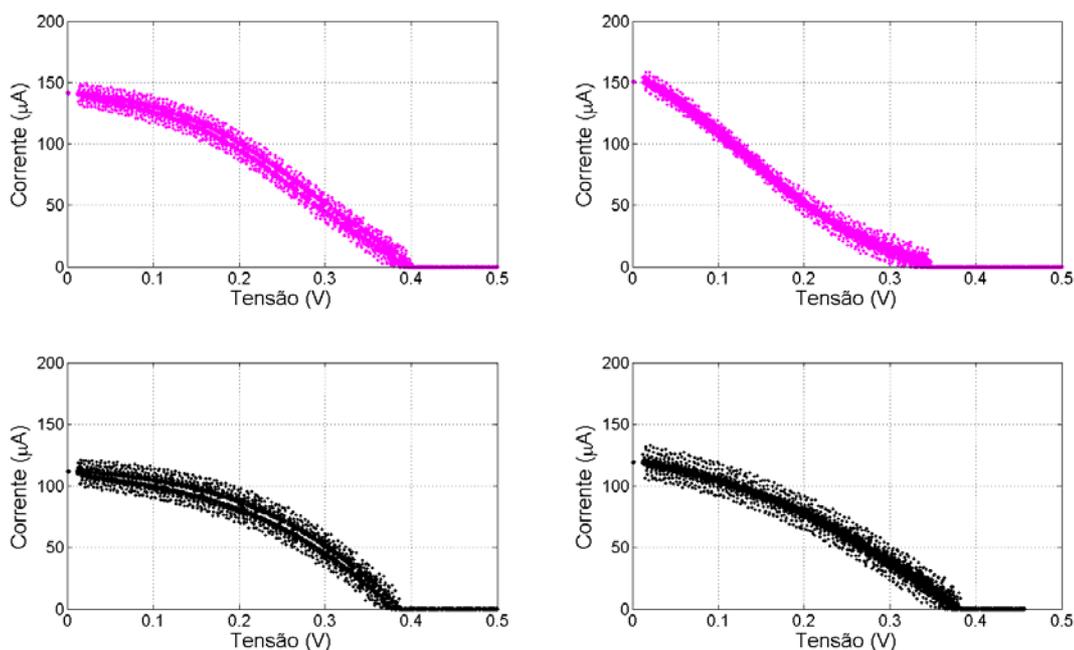


Figura 6.7 – Comparação entre as curvas I por V dos sinais colhidos com frequência da onda de tensão ajustada em 0,01 Hz (panel à esquerda) e em 0,003 Hz (panel à direita) para os extratos metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto).

O maior FF foi obtido com o extrato aquoso de feijão ($FF = 0,42$), seguido do extrato metanólico de cúrcuma ($FF = 0,36$). Estes valores foram calculados para o segundo ciclo de aquisição pois houve variações da corrente ao longo do tempo.

A Figura 6.8 mostra as curvas de potência por tensão para os ensaios realizados com o extrato de cúrcuma (magenta) e de feijão (preto). As curvas foram geradas com o segundo ciclo da aquisição.

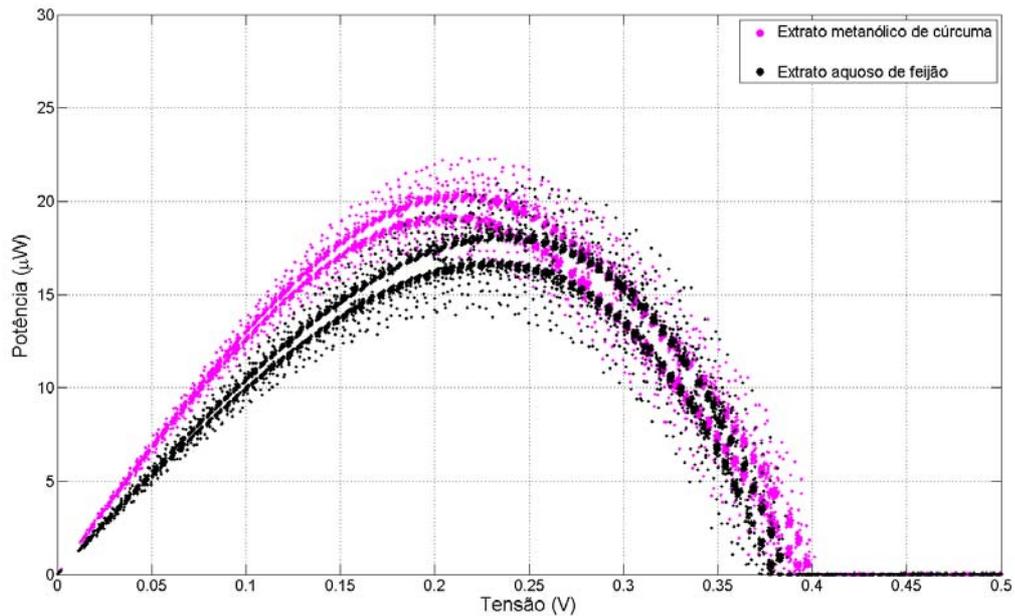


Figura 6.8 - Curvas P por V para os extratos metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto), com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. Foi utilizado o segundo ciclo de cada aquisição.

A Figura 6.9 apresenta as curvas de potência por tensão para os ensaios realizados com o extrato de cúrcuma (magenta) e de feijão (preto) na frequência de 0,01 Hz (painel à esquerda) e 0,003 Hz (painel à direita). Os gráficos apresentam o segundo ciclo de cada aquisição.

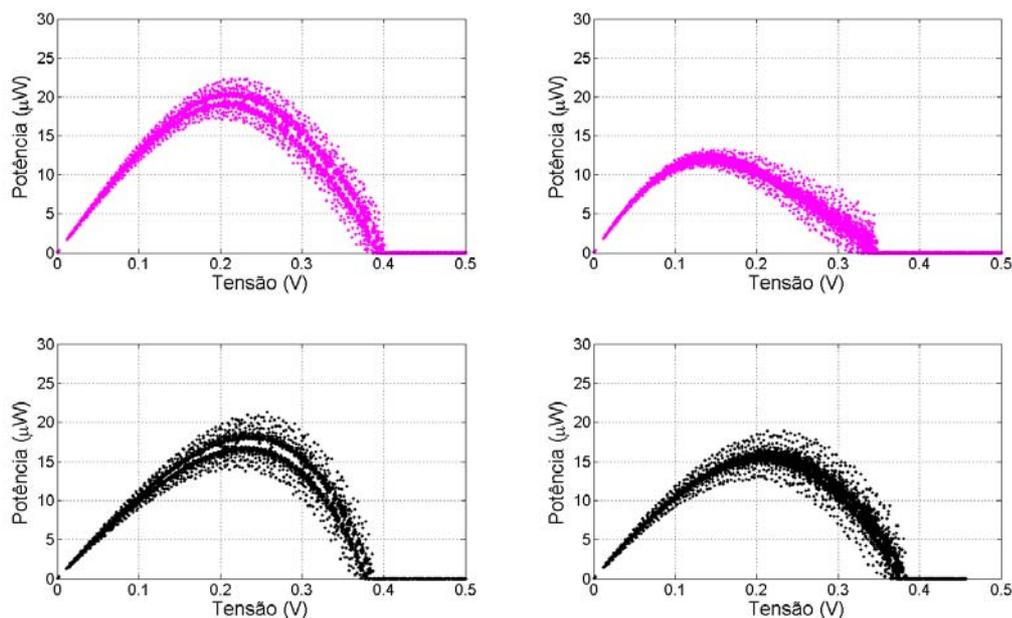


Figura 6.9– Comparação entre as curvas P por V dos sinais colhidos com frequência da onda de tensão ajustada em 0,01 Hz (painel à esquerda) e 0,003 Hz (painel à direita) para os extratos metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto). Foi escolhido o segundo ciclo de cada aquisição.

A Tabela 6.1 apresenta os principais resultados obtidos com o experimento dois.

Tabela 6.1 – Correntes e potências máximas obtidas no experimento 2

	Potência máxima (µW)	Densidade de potência máxima (mW.m ⁻²)	Corrente máxima (µA)
Extrato metanólico de cúrcuma	20	50	142
Extrato aquoso de feijão	18	45	112

6.3 Detalhe da variação de corrente em torno de um degrau de quantização de tensão

A Figura 6.10 apresenta em detalhe o instante no qual a CSSC começa a gerar corrente elétrica devido ao degrau de tensão.

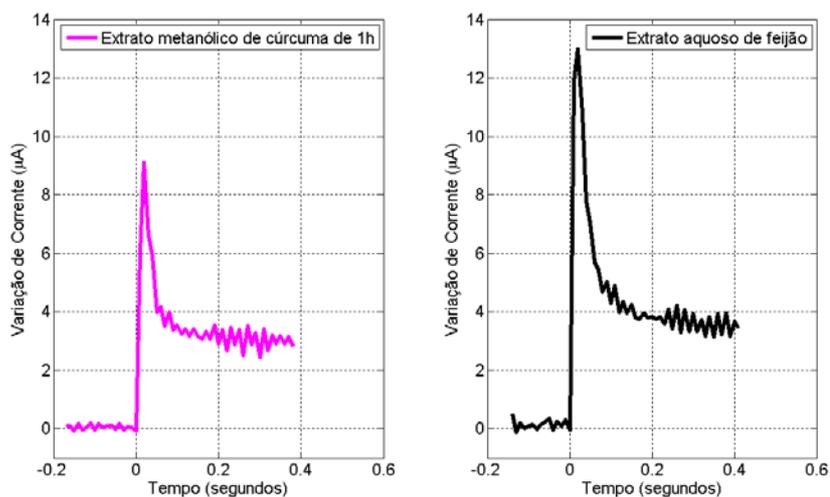


Figura 6.10 – Detalhe da variação de corrente durante a rampa descendente de tensão, em torno de um degrau de quantização de tensão. Estão representados trechos dos sinais de corrente obtidos com o extrato metanólico de cúrcuma (painel à esquerda) e aquoso de feijão (painel à direita).

6.4 Espectro de absorção dos corantes

A Figura 6.11 apresenta o espectro de absorção obtido com os corantes usados no experimento 2.

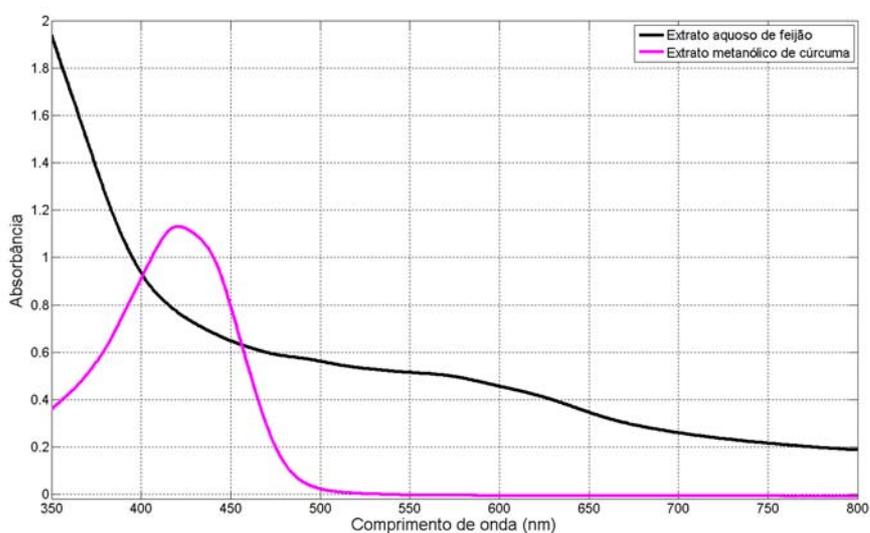


Figura 6.11 – Espectro de absorção dos extratos metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão.

7 Discussão

7.1 Experimento 1

O extrato metanólico de cúrcuma proporcionou densidade de potência de cerca de 155 mW.m^{-2} , quase três vezes maior que a dos demais extratos (entre 55 e 59 mW.m^{-2}). Esses resultados preliminares indicam que o extrato metanólico é mais eficiente em injetar elétrons na CSSC, e isto pode se dever a sua maior absorvidade dos pigmentos constituintes na região do espectro de emissão predominante da lâmpada usada. A absorção de fótons, porém, não garante injeção de elétrons.

Na Figura 4.10 observa-se o comportamento das correntes em cada ensaio. Com exceção do ensaio realizado com o extrato metanólico de cúrcuma, os outros ensaios realizados com a célula corada obtiveram resultados similares, com suas correntes máximas variando entre 150 e $200 \mu\text{A}$. Observa-se também diferença no formato da curva. Nos ensaios realizados com os extratos de cúrcuma, note-se um ponto de inflexão próximo à metade da corrente máxima. Não ocorreram pontos de inflexão na curva do ensaio realizado com extrato aquoso de feijão, no qual a taxa de variação da corrente foi maior próximo à condição de circuito aberto do que na condição onde a corrente estava em torno de seu valor máximo.

A produção de corrente elétrica foi pequena sem corante, independentemente da iluminação (Figura 4.4 e Figura 4.5). Este resultado era esperado pois o corante é o responsável por captar a luz e excitar os elétrons para um nível de energia mais alto.

As células também foram ensaiadas com a luz apagada, com e sem os corantes. A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos sem iluminação, com e sem corantes, e observa-se que os valores de densidades de potência e correntes máximas foram similares, na mesma ordem de grandeza. Além disso, estes resultados foram menores quando comparados com os ensaios realizados com a CSSC iluminada e corada. A Figura 4.11 mostra as correntes geradas nos ensaios realizados sem iluminação com os extratos de cúrcuma e de feijão. Em todos os ensaios realizados no escuro a corrente ficou mais próxima do zero do que nos ensaios realizados com a célula iluminada, o que caracteriza a dependência da iluminação na geração de energia com a CSSC.

Após os ensaios com o extrato aquoso de feijão foi realizado um experimento piloto com a célula B que mostrou o comportamento da CSSC ao ser iluminada subitamente. A

Figura 4.12 mostra o comportamento da corrente gerada pela célula B durante um intervalo de tempo em que a luz é inicialmente desligada e posteriormente acesa. Quando a luz foi desligada, a corrente cai de seu valor em regime (aproximadamente 80 μA) para um valor próximo de zero e retorna para o mesmo valor de regime permanente ao ser excitada novamente.

A Figura 7.1 mostra o decaimento da corrente quando a luz foi desligada. A corrente cai para zero com uma constante de tempo de cerca de 57 ms. Neste tempo a corrente atingiu 29,79 μA , aproximadamente 37% do seu valor inicial. A constante de tempo na subida (quando a luz é ligada) foi de aproximadamente 80 ms, como visto na Figura 7.2. A constante de tempo de subida foi um pouco superior à de descida. O comportamento da CSSC nos ensaios com o extrato de cúrcuma foi similar.

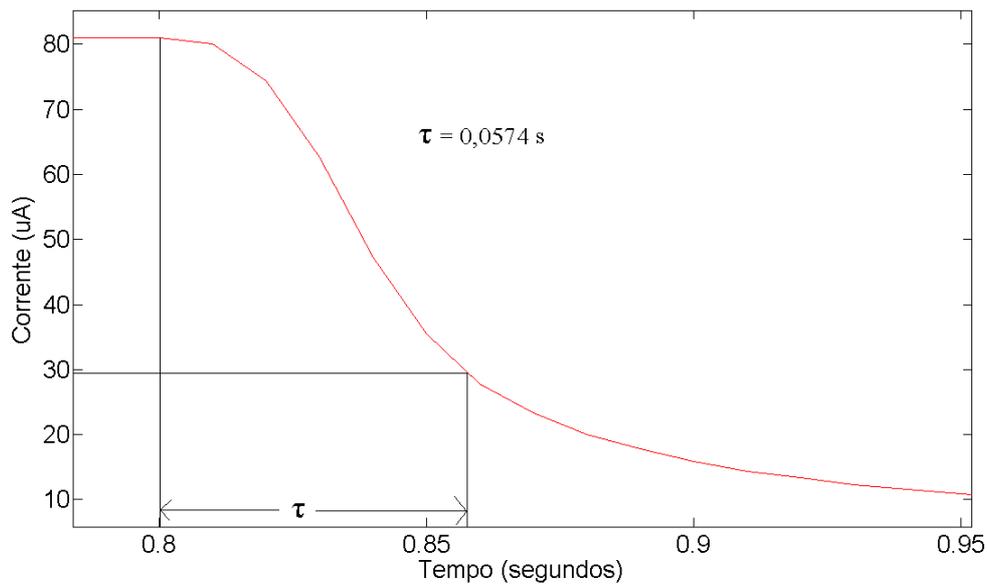


Figura 7.1 – Detalhe da resposta da CSSC (extrato de feijão) quando a luz foi desligada, com uma estimativa da constante de tempo de descida.

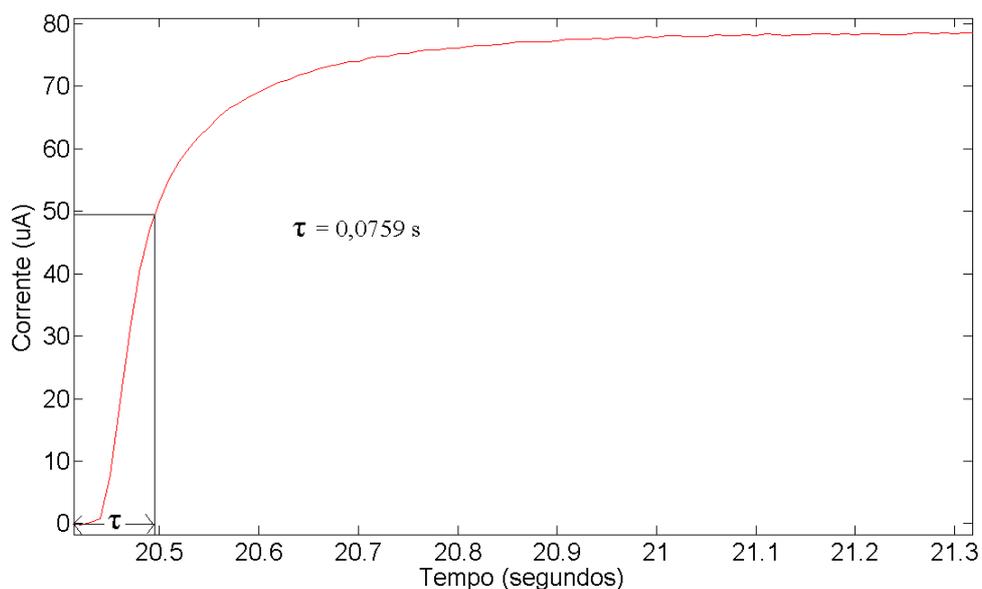


Figura 7.2 – Detalhe da resposta da CSSC (extrato de feijão) quando a luz foi ligada, com uma estimativa da constante de tempo de subida.

Observou-se que a extração de cúrcuma em acetona por 24 horas foi desnecessária; uma hora já foi suficiente para extrair o pigmento. A corrente gerada pelo extrato acetônico mantida no agitador magnético por 1 hora foi duas vezes maior do que aquela gerada com o extrato preparado em 24 h. Este resultado foi obtido apesar do extrato preparado em 24 horas ser mais concentrado. Esses resultados são preliminares, portanto não se pode afirmar que o tempo foi o fator determinante para a redução da potência. Outro resultado interessante foi observar que o etanol e principalmente o metanol aparentemente extraíram mais pigmentos da cúrcuma do que a acetona. Como não foi possível assegurar que os extratos continham a mesma concentração dos seus respectivos corantes, é possível que a menor densidade de corrente obtida com a CSSC com extrato aquoso de feijão tenha se devido à menor concentração de corante. Além disso, os solventes utilizados possuem constantes dielétricas diferentes e isto pode ter contribuído para os resultados obtidos.

A primeira tentativa de extrair os pigmentos dos feijões não teve sucesso. Os feijões em grãos foram colocados em três erlenmeyers na relação de 35 g de feijões em grãos para 35 mL de solvente. Foram testados três solventes, etanol, metanol e água. Este último foi colocado no agitador magnético por 24 horas. Observou-se que os feijões não podem ser deixados agitando de um dia para o outro. Eles estragaram, com o acúmulo de fungos e fermentação.

A Figura 4.3 apresenta os frascos com feijões em grãos após uma hora de agitação magnética. As cores das suspensões sugerem que o etanol tenha extraído menos corantes do que o metanol. A água, por outro lado, foi quase toda absorvida pelo feijão, ou seja, o volume do extrato em água foi o menor dentre os três.

Ficou evidente pela cor dos extratos que foi desnecessário moer os feijões, já que a coloração da água se deve à casca do feijão e não ao conteúdo do seu interior. Além disso o uso de feijões inteiros reduz o tempo de preparo e simplifica o método de extração de pigmentos.

Outro ensaio-piloto foi realizado com a célula corada com extrato aquoso de feijão. A CSSC foi aproximada lentamente da fonte luminosa. Os resultados preliminares indicam que a corrente gerada pela CSSC varia com a densidade de fluxo luminoso, permitindo que a célula seja usada também como detetor e medidor de luz.

Usando-se as inclinações das curvas de polarização, calculou-se a resistência equivalente da CSSC para cada ensaio. A Figura 7.3 ilustra a secante encontrada com os pontos de máxima corrente e tensão de circuito aberto. A inclinação da secante k foi calculada: $k = \frac{\Delta I}{\Delta V}$. A resistência equivalente foi encontrada através da lei de Ohm, $V = R.I$, portanto, $R = \frac{1}{k}$.

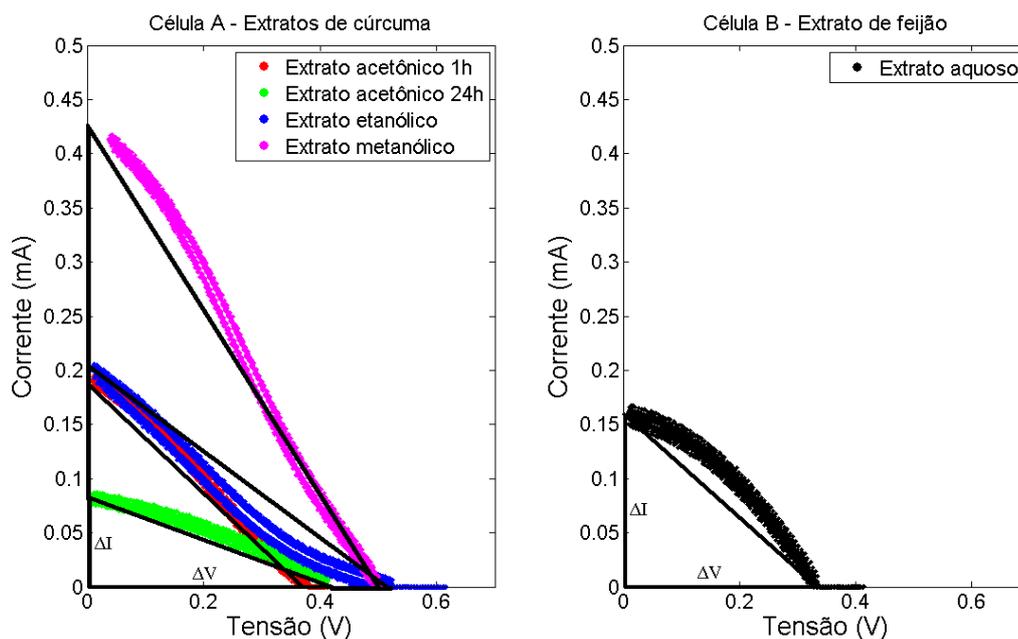


Figura 7.3 - Curvas de polarização dos ensaios realizados, com destaque para a reta secante usada para o cálculo da resistência equivalente (linha cheia).

Os ensaios com os extratos acetônico, acetônico 24 h, etanólico, metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão apresentaram resistências equivalentes de 2,00 k Ω , 5,25 k Ω , 2,60 k Ω , 1,19 k Ω , 2,06 k Ω respectivamente. Destacamos a resistência mais baixa alcançada pelo extrato de cúrcuma em metanol, já que neste ensaio a corrente e a potência gerada foram maiores. A resistência equivalente calculada a partir da curva de polarização do ensaio com os feijões foi similar àquela calculada a partir do ensaio com extrato etanólico de cúrcuma. A Tabela 4.3 mostra que a corrente e a potência gerada nestes ensaios também foram similares.

Uma limitação importante encontrada foi a degradação do filme de TiO₂ com o uso da célula. A diminuição da área de TiO₂ implica em uma menor transferência de elétrons do corante para o TiO₂, portanto uma redução na corrente e potência gerada. A célula perdeu material após a primeira lavagem com hipoclorito de sódio. A Figura 7.4 mostra uma fotografia, com contraste modificado, dos vidros condutores com a camada de TiO₂ usados nos ensaios. A célula A aparentemente perdeu mais material que a célula B, possivelmente por ela ter sido usada mais vezes e portanto descolorada mais vezes com hipoclorito de sódio. Este fato implica em limitações quanto a sua regeneração. É descrito que o TiO₂ é dissolvido em meio alcalino [13]. O desenvolvimento de métodos alternativos de branqueamento deve permitir a preservação do TiO₂ entre ensaios.

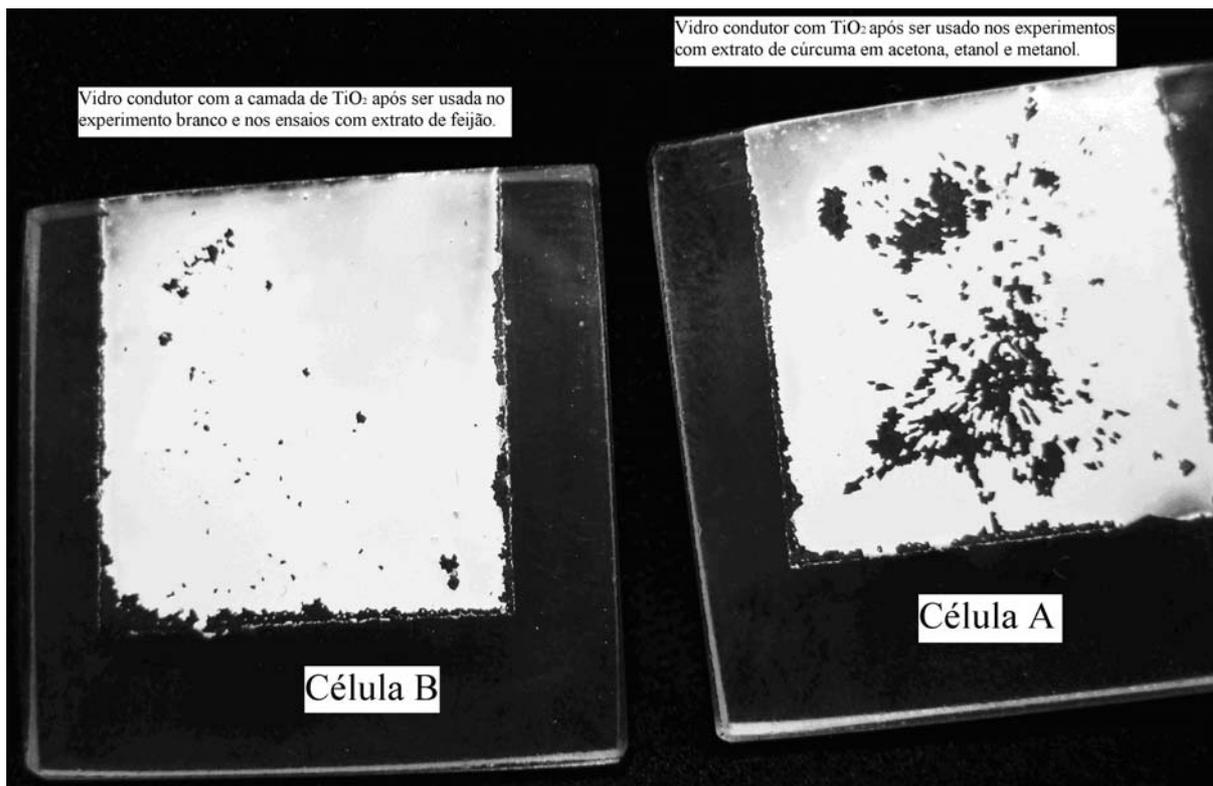


Figura 7.4 - Fotografia com o contraste modificado dos dois vidros condutores com camada de TiO₂ mostrando as perdas de material nos experimentos.

Neste experimento não foi feita uma análise do espectro da luz utilizada. Não é possível, portanto, avaliar possíveis efeitos de diferentes comprimentos de onda. Sabe-se que fótons na região do ultravioleta são causadores de degradação da CSSC [14].

7.2 Experimento 2

Este experimento foi realizado com as placas anódica e catódica possivelmente danificadas, pois estes ensaios foram feitos após as placas terem sido usadas e recicladas em 4 experimentos anteriores. Após cada experimento as placas eram lavadas com água e a camada de TiO₂ retirada com auxílio de uma espátula. A camada de grafita da placa catódica foi retirada com uma borracha. As placas foram enxaguadas com água e etanol antes de serem usadas novamente. As placas anódica e catódica não foram trocadas após os experimentos, ou seja, a placa catódica foi reutilizada com a grafita e não recebeu o filme de TiO₂. A resistência medida com o multímetro 390A (BK Precision Test Bench, EUA) nas extremidades das placas foi de aproximadamente 30 Ω no experimento 1, e no experimento 2 chegou-se a 45 Ω . Além disso, observou-se que a grafita aderiu menos à placa catódica neste experimento que no experimento 1.

O processo de sinterização da placa anódica foi feito em uma mufla a 500 °C por 2 horas. Por inspeção visual, o resultado foi uma camada de TiO₂ mais aderida ao vidro FTO, com as bordas ligeiramente amareladas, como descrito no manual do kit fornecido [9].

A modificação feita no circuito analógico foi determinante para encontrar os pontos de corrente de curto-circuito em todos os ensaios realizados neste segundo experimento. Com isso foi possível determinar com maior exatidão o FF. O FF calculado foi de 0,42 para o extrato aquoso de feijão e de 0,36 para o extrato metanólico de cúrcuma. No entanto observou-se variação tanto das tensões quanto das correntes ao longo do tempo, o que pode alterar os cálculos do FF.

A Figura 6.1 apresenta os sinais temporais colhidos com a CSSC corada com o extrato metanólico de cúrcuma com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. Note-se que a corrente máxima aumenta com o tempo. Ocorreu um pequeno aquecimento, que é difícil de ser evitado, devido à proximidade (0,5 cm) da CSSC com a fonte luminosa. O aumento da temperatura e da corrente máxima podem estar relacionados.

A Figura 6.3 apresenta os sinais temporais colhidos com a CSSC corada com o extrato aquoso de feijão com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. Note-se também um pequeno aumento gradual da corrente máxima em cada ciclo.

A Figura 6.2 e a Figura 6.4 apresentam os sinais colhidos com a onda triangular de tensão ajustado com frequência mais lenta, 0,003 Hz. Observou-se que a histerese se reduz nesta frequência, ou seja, os pontos por onde a corrente aumenta se aproximam dos pontos por onde ela decresce. Este ensaio foi realizado logo após o ensaio com a frequência ajustada em 0,01 Hz. A posição da CSSC e as demais variáveis do experimento foram mantidas. Observa-se que a corrente máxima decresce com o tempo no ensaio realizado com o extrato metanólico de cúrcuma e permanece inalterada no ensaio realizado com extrato aquoso de feijão. Note-se que o ensaio com a cúrcuma teve uma duração de aproximadamente 33 minutos com frequência 0,01 Hz e depois cerca de 29 minutos com frequência a 0,003 Hz. O ensaio realizado com o extrato aquoso de feijão teve uma duração menor, cerca de 23 minutos com frequência 0,01 Hz, e cerca de 17 minutos com frequência a 0,003 Hz.

Observa-se também que as concavidades e os formatos das curvas temporais das correntes nos ensaios realizados com a CSSC corada com o extrato metanólico de cúrcuma e aquoso de feijão foram parecidas com as obtidas no experimento 1.

A Figura 6.5 apresenta as curvas de polarização dos ensaios realizados neste experimento. As curvas foram geradas a partir do segundo ciclo de aquisição e percebe-se uma histerese na curva. Similarmente ao experimento 1, foi encontrada uma corrente máxima maior no ensaio realizado com a CSSC corada com extrato metanólico de cúrcuma do que com extrato aquoso de feijão. A Figura 6.8 apresenta as curvas de potência deste mesmo ciclo de tensão nos dois ensaios realizados com frequência de 0,01 Hz. Note-se que o ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcuma gerou uma potência maior ($20 \mu\text{W}$) quando comparado com o extrato aquoso de feijão ($18 \mu\text{W}$).

A Figura 6.6 apresenta as curvas de polarização encontradas nos 2 ensaios realizados com frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz. O painel à esquerda apresenta o segundo (azul) e o décimo primeiro ciclo (verde) com a CSSC corada com extrato aquoso de feijão. Note-se um aumento gradual da corrente gerada provavelmente devido a um pequeno aumento na temperatura sobre a CSSC. As mesmas observações se aplicam ao ensaio realizado com a CSSC corada com extrato metanólico de cúrcuma (painel à direita). Observa-se também uma queda na tensão de circuito aberto neste ensaio.

A Figura 6.7 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização dos sinais colhidos nos dois ensaios, CSSC corada com extrato metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto), com a onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz (painel à esquerda) e 0,003 Hz (painel à direita). Note-se que quando a variação da tensão é mais lenta (0,003 Hz) a curva de polarização se sobrepõe na ida até a tensão de circuito aberto e na volta até o ponto de corrente de curto-circuito. A curva na subida de tensão apresentou valores inferiores aos da curva na descida da tensão.

A Figura 6.11 apresenta um espectro dos corantes usados neste experimento. O extrato de cúrcuma foi diluído 250 vezes em metanol e o de feijão duas vezes em água. O extrato de feijão apresentou absorção que se estende para o infra-vermelho e uma intensa absorção na fronteira com o UV. A cúrcuma extraída por metanol aparentemente é constituída de um único pigmento ou de pigmentos com bandas de absorção muito próximas. A banda de absorção se limita à região do azul, púrpura e ultra-violeta. Por outro lado, a absorptividade

deste pimento é altíssima dada a diluição necessária para que a leitura permanecesse dentro do limite de detecção do equipamento. O conhecimento dos espectros de absorção dos pigmentos é importante para determinar quais comprimentos de onda são absorvidos e, portanto, podem gerar energia elétrica, ou em outras palavras, em quais frequências a CSSC seria aplicável. No entanto para que se saiba quais comprimentos de onda geram energia elétrica e com que potência, é necessário que o espectro de ação da CSSC seja determinado.

A Figura 7.5 ilustra a secante utilizada para o cálculo das resistências equivalentes nos ensaios com extrato aquoso de feijão (3,41 k Ω) e metanólico de cúrcuma (2,79 k Ω).

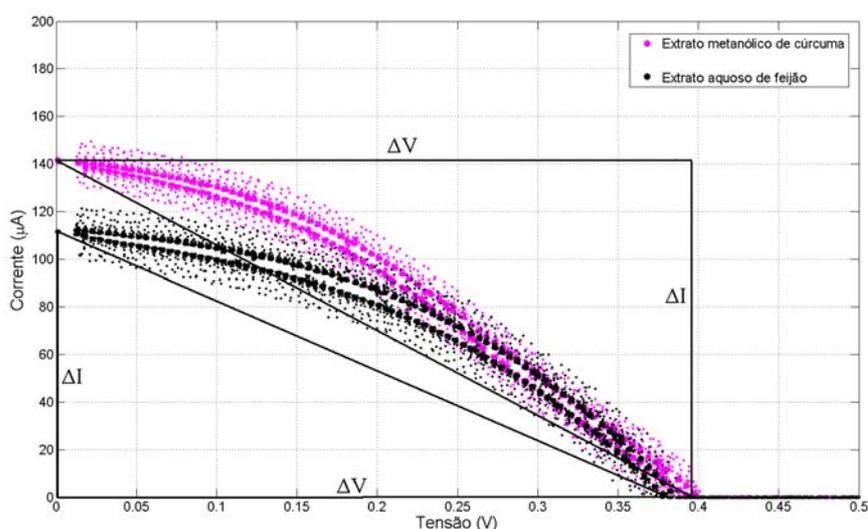


Figura 7.5 – Curva de polarização dos ensaios realizados, com destaque para a reta secante usada para o cálculo da resistência equivalente (linha cheia), com frequência da onda triangular ajustada em 0,01 Hz.

7.3 Comparação entre os experimentos realizados e a literatura

Os ensaios do experimento 2 foram realizados com a CSSC mais próxima da fonte de luz. A densidade do fluxo luminoso foi quase 3 vezes maior no segundo experimento (900 $\mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) do que no primeiro (340 $\mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Para efeito de comparação, em um dia sem nuvens, a densidade de fluxo luminoso solar incidente no z\u00eanite pode chegar a 2000 $\mu\text{mol f\u00f3tons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [15]. Apesar disso, a pot\u00eancia m\u00e1xima alcan\u00e7ada no segundo experimento foi menor do que aquela alcan\u00e7ada no primeiro. Este resultado se deve possivelmente \u00e0s limita\u00e7\u00f5es encontradas na CSSC neste segundo experimento. A etapa do processo de fabrica\u00e7\u00e3o da CSSC mais dif\u00edcil de ser reproduzida foi o espalhamento do TiO_2 sobre a placa an\u00f3dica. A espessura do filme de TiO_2 ficou possivelmente maior no

experimento 2. Estudos recentes indicam que o rendimento quântico cai com o aumento da espessura do filme [16]. Uma comparação mais precisa das CSSCs requer portanto o estudo da transmitância dos filmes de TiO_2 nas placas anódicas. Além disso, não foi possível confirmar se houve modificação da suspensão de TiO_2 após algumas semanas sem uso, e isto pode ter contribuído para a construção de filmes de TiO_2 diferente daquela utilizada no experimento 1.

As curvas de polarização (Figura 4.13) e de potência por tensão (Figura 4.14), obtidas do experimento 1, foram geradas com apenas um ciclo da onda triangular e a subida não ficou sobreposta à descida. Essas curvas foram obtidas com o segundo ciclo dos sinais de tensão e com a frequência da onda triangular de tensão ajustada em 0,01 Hz.

No experimento 2, foram geradas curvas de polarização e de potência com a onda triangular de tensão ajustada em duas frequências. A Figura 6.9 compara as curvas de potência por tensão nos ensaios realizados com extrato metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto). O painel à esquerda apresenta as curvas geradas com a tensão variando mais rapidamente (0,01 Hz) e o painel à direita, mais lentamente (0,003 Hz). Quanto mais lenta a variação da tensão, menor a diferença entre os valores de corrente ou potência na subida de tensão comparado com os valores na descida de tensão, portanto, menor a histerese presente no gráfico. Para experimentos futuros recomenda-se usar uma frequência mais baixa para a onda triangular de tensão. Possivelmente a histerese se deveu a efeitos dinâmicos ocorridos na célula, como acúmulos de cargas e formação de capacitâncias entre seus componentes. Essa possibilidade é corroborada pela observação de que, a cada transição entre níveis de quantização da tensão aplicada à CSSC, a corrente apresentou transitórios que aparentemente continham uma componente rápida e outra lenta.

A Figura 4.15 mostra em detalhe a variação da corrente durante a rampa descendente da tensão aplicada, em torno de um degrau de quantização de tensão do experimento 1. Observa-se que as variações de corrente são parecidas em todos os ensaios, com exceção do ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcuma. A Figura 6.10 mostra em detalhe a variação da corrente durante a rampa descendente da tensão aplicada, em torno de um degrau de quantização de tensão no experimento 2. A curva representando a CSSC corada com extrato de feijão apresentou *overshoot* maior que a do extrato aquoso de cúrcuma para a mesma variação de tensão.

A durabilidade das CSSCs não foi estudada. No entanto, experimentos-piloto de maior duração foram feitos com extratos etanólico de cúrcuma e aquoso de feijão, e nestes dois casos a potência decaiu cerca de 50% em cerca de 2 horas.

Furukawa *et al.* (2009) apresenta um estudo realizado com extrato etanólico de cúrcuma com protocolo experimental similar (anodo da CSSC sinterizada por uma hora a 400 °C, catodo com filme de platina), e os resultados são da mesma ordem de grandeza. A CSSC foi iluminada com lâmpada halógena de 50 mW.cm⁻². Os valores de densidade de corrente de curto circuito (0,53 mA.cm⁻²), tensão de circuito aberto (0,53 V), e potência máxima (200 μW) apresentada no artigo são próximos dos relatados no presente estudo [5].

Quanto ao fator de preenchimento, no trabalho de Wan (2004) as CSSCs foram coradas com complexo de rutênio e o protocolo experimental foi similar e com intensidade luminosa de 100 mW.cm⁻². O FF foi de 0,38 para uma corrente de curto circuito de 0,604 mA.cm⁻² e tensão de circuito aberto de 0,42 V [17]. Cemine *et al.* (2008) realizou estudos com células fotovoltaicas de silício e o seu fator de preenchimento foi cerca de 0,70 [18]. No entanto, os valores encontrados para o fator de preenchimento no experimento 1 são uma aproximação do FF, já que não foram encontradas as correntes de curto circuito e sim uma corrente máxima em cada ensaio, com tensão apenas próxima de zero. No experimento 2, os valores encontrados podem ser mais corretos já que as correntes de curto-circuito foram encontradas; no entanto, as variações temporais de tensões e correntes podem ter alterado o valor de FF. Os valores são superiores aos relatados no primeiro experimento. Para o ensaio com o extrato de feijão, o FF aumentou de 0,38 para 0,42 no segundo experimento. Para o ensaio com o extrato de cúrcuma, o FF aumentou de 0,27 para 0,36 no segundo experimento. Isto indica que as curvas de polarização passam a ter um formato mais próximo de uma fonte de corrente.

Uma vantagem apontada para as CSSCs quando comparada a outras células PV é a sua capacidade de manter seu desempenho mesmo com grandes variações de temperatura [19]. Por exemplo, em um estudo feito com compostos de Ru, o aumento da temperatura ambiente de 20 °C para 60 °C praticamente não causou mudança na sua eficiência [19]. No entanto esta vantagem não foi investigada com pigmentos vegetais. Enquanto isso, as células solares convencionais de silício apresentam uma redução de até 20 % de sua eficiência para a mesma mudança de temperatura, o que torna a CSSC bastante atraente para gerar potência em condições de uso natural. Outra potencial vantagem diz respeito a sua baixa sensibilidade ao

ângulo da onda luminosa incidente [19]. Este fator favorece o uso de CSSCs em aplicações práticas. Uma desvantagem encontrada nas CSSC é a dificuldade em selar a célula para impedir o vazamento da solução eletrolítica. Esta limitação pode ser um fator de degradação da CSSC e soluções foram apontadas com o uso de parafilme ou cera.

Um fator importante que reduz a eficiência das CSSCs surge pelo aparecimento de um caminho de perda interno à CSSC. A Figura 2.3 apresenta o caminho percorrido pelos elétrons quando a CSSC está conectada a uma carga externa. O caminho representado pela linha tracejada limita a eficiência da CSSC. Alguns elétrons oriundos do TiO_2 podem ser recebidos pelo mediador sem passar pela carga externa e pelo contra-eletrodo. A carga é portanto curto-circuitada. A equação a seguir representa este processo.



A diferença entre os pontos de máxima potência nas curvas de potência do experimento 2 é muito menor que quando comparada com as máximas potências obtidas no experimento 1. Isto se deve possivelmente à degradação das placas anódica e catódica usadas no experimento 2, além de variações da espessura do filme de TiO_2 , da extração dos corantes e outros fatores. O aumento das resistências destas placas no segundo experimento quando comparado com o primeiro pode ter contribuído para a queda da potência gerada. Este aumento pode ser verificado com os valores encontrados das resistências equivalentes nos experimentos 1 e 2. As resistências equivalentes nos dois ensaios realizados no experimento 2 foram maiores que no experimento 1. Para o extrato aquoso de feijão, a resistência aumentou de 2,06 k Ω no experimento 1 para 3,41 k Ω no experimento 2. Para o extrato metanólico de cúrcuma, a resistência equivalente aumentou de 1,19 k Ω no experimento 1 para 2,79 k Ω no experimento 2, mesmo com o aumento da densidade de fluxo luminoso.

A Figura 3.4 apresenta a curva de calibração do circuito analógico. Os pontos foram levantados manualmente e conferidos com o multímetro. Observa-se que o ponto que deveria ser (0,0) ou seja, 0 V e 0 A, está fora da reta de calibração gerada com os outros pontos. Este erro ocorreu possivelmente devido à resolução dos instrumentos usados. Para valores de tensão próximas de 0 V a corrente não variou linearmente com a tensão.

O circuito analógico apresentou outras limitações, como por exemplo as correntes de polarização nas entradas do amplificador operacional 741D. Estas correntes foram consideradas nulas para o projeto, porém seus valores típicos são cerca de 60 nA [20]. Este efeito é agravado pelo fato das correntes serem levemente diferentes entre as duas entradas. No entanto, além da corrente de polarização ser relativamente baixa comparada às correntes da CSSC, antes de cada experimento colheu-se a linha base de corrente, o que deve ter reduzido possíveis erros.

Uma observação interessante foi o cálculo da quantidade de fótons necessários para excitar um único elétron e fazer com que ele siga pelo TiO_2 para o anodo e externamente até o catodo. Com os dados do fluxo luminoso, da área da CSSC, e da corrente máxima gerada pela célula, foi possível calcular a quantidade de fótons emitidos pela fonte por segundo ($81,9 \cdot 10^{15} \text{ fótons} \cdot \text{s}^{-1}$) e a quantidade de elétrons excitados por segundo em cada extrato. Foram necessários 67 e 63 fótons para emitir um elétron da CSSC corada com extrato acetônico e etanólico de cúrcuma respectivamente. Um número um pouco maior (76 fótons) no ensaio com extrato aquoso de feijão e muito maior (42.000 fótons) no experimento branco. O melhor resultado foi exatamente aquele que obteve a maior corrente, a CSSC corada com extrato metanólico de cúrcuma (31 fótons).

8 Conclusão

O uso de extrato aquoso de feijões para gerar energia elétrica é uma novidade e este estudo e se mostrou promissor. Além disso, o uso do feijão para este fim pode preservar o seu uso posterior para fins alimentícios. O Brasil é o segundo maior produtor de feijões no mundo, perdendo apenas para a Índia [21]. A produção média anual de feijões pretos no Brasil foi cerca de 600 mil toneladas ao ano nesta última década, com crescimento anual de cerca de 2 a 3 %. A produção média anual de feijões pretos representa cerca de 20% de todos os tipos de feijões produzidos no Brasil [22].

Células solares nanocristalinas sensibilizadas a corante podem se tornar uma opção aos sistemas convencionais de conversão de energia solar em energia elétrica, como os painéis fotovoltaicos de silício. Estudos recentes vêm mostrando que entre as próximas etapas no desenvolvimento das CSSCs está o aperfeiçoamento dos corantes. Será necessário desenvolver corantes capazes de absorver todo o espectro visível, levando a eficiências maiores. Portanto, para estudos futuros, será preciso levantar quais comprimentos de onda são absorvidas pelo extrato aquoso de feijão utilizando a radiação solar. Além disso, será necessário determinar a quantidade de radiação ultravioleta incidente na CSSC. O conhecimento do espectro da radiação incidente na CSSC tornaria possível o cálculo da densidade de potência fornecida pela fonte luminosa e, portanto, o conhecimento da eficiência da CSSC com mais precisão. Será necessário esclarecer também outros aspectos como a durabilidade, sensibilidade à temperatura, e a necessidade de separação, purificação ou modificação dos pigmentos presentes no extrato de feijão. É importante também uniformizar as CSSCs, os corantes, e a iluminação para poder compará-las. Além disso, outros estudos que desenvolvam novas tecnologias para selar a célula e permitir que ela seja usada por mais tempo são fundamentais para sua aplicação em escala comercial.

9 Referências Bibliográficas

- [1] Ribeiro, C.M. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos – CRESESB CEPEL, Rio de Janeiro, 1999.
- [2] Freitas, F. E. Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por spray – pirólise com corante orgânico. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, São Paulo, 2006.
- [3] Gómez-Ortíz, N.M.; Vázquez-Maldonado, I.A.; Pérez-Espadas, A.R.; Mena-Rejón, G.J.; Azamar-Barrios, J.A. e Oskam, G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 pp. 40 – 44, 2009.
- [4] O'Regan, B.; Grätzel, M.; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Revista Nature*, vol 353, pp. 737 – 739, 1991.
- [5] Furukawa, S.; Iino, H.; Iwamoto, T.; Kukita, K.; Yamauchi, S. Characteristics of dye-sensitized solar cells using natural dye. *Thin Solid Films Journal*, 2009.
- [6] Tayyem, R.F.; Heath, D.D.; Al-Delaimy W. W.; Rock, C.L. Curcumin Content of Turmeric and Curry Powders. *Nutrition and Cancer*, v. 55, n. 2, pp. 126 – 131, 2006.
- [7] Krishnamurthy, N.; Mathew, A.G.; Nambudiri, E.S.; Shivashankar, S.; Lewis, Y.S.; Natarajan, C.P. Oil and oleoresin of turmeric. *Tropical Science*, v. 18, n. 37, pp. 37 – 45, 1976.
- [8] Lima, I.V.M.; Carvalho, P.C.M.; Cavalcante, F.S.A. Estado da arte das células solares sensibilizadas a corante, 2009.

- [9] Bruecken, P.; Goates, W. Nanocrystalline Solar Cell Kit. Recreating Photosynthesis. Institute for Chemical Education. Department of Chemistry, University of Wisconsin – Madison, 2008.
- [10] Choung, M. G.; Choi, B. R.; An, Y. N.; Chu, Y. H.; Cho, Y. S. Anthocyanin Profile of Korean Kidney Bean (*Phaseolus vulgaris L.*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (24), pp. 7040 – 7043, 2003.
- [11] LabJack U12 User's Guide. Revision 1.08. LabJack Corporation, 2003.
- [12] Pino, A. V.; Kagami, L. T.; Jandre, F. C.; Giannella, N. A. DAS - um programa de aquisição e processamento de sinais para engenharia pulmonar. In: III Congresso Latinoamericano de Engenharia Biomédica, 2004, João Pessoa, PB. Anais do III Congresso Latinoamericano de Engenharia Biomédica, v. 1. pp. 765 – 768, 2004.
- [13] Wheast R. C.; Astle M. J. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63rd Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, p. B-159, 1982.
- [14] Agrell, G. H.; Lindgren, J.; Hagfeldt, A. Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy. Solar Energy Journal 75, pp. 169 – 180, 2003.
- [15] Kirk, J. T. O. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. 2nd ed. Cambridge University Press, p. 32, 2000.
- [16] Fretwell, R.; Douglas, P. Nanocrystalline-TiO₂-Pt photo-electrochemical cells – UV induced hydrogen evolution from aqueous solutions of alcohols. Chemistry Department, University of Wales Swansea, UK SA2 8PP. Royal Society of Chemistry, Photochemical & Photobiological Sciences journal, 2002.

- [17] Wan, H. Dye Sensitized Solar Cells Literature Seminar. The University of Alabama, Department of Chemistry, 2004.
- [18] Cemine, V. J.; Sarmiento, R.; Blanca, C.M. High-resolution mapping of the energy conversion efficiency of solar cells and silicon photodiodes in photovoltaic mode. *Optics Communications Journal* 281, pp. 5580 – 5587, 2008.
- [19] Grätzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164, pp. 3 – 14, 2004.
- [20] General Purpose Operation Amplifier 741D Datasheet, Fairchild Semiconductor. www.alldatasheet.com, acessado em 09/06/2010.
- [21] Relatório anual de produção de grãos. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO. <http://faostat.fao.org> acessado em 26/04/2010.
- [22] Wander, A. E., Perspectivas de mercado interno e externo para o feijão. Artigo apresentado no VIII Congresso Nacional de Pesquisa de Feijão, CONAFE, 2005.
- [23] INA 118 Precision, Low Power Instrumentation Amplifier Datasheet, Burr-Brown. www.datasheetcatalog.com, acessado em 01/03/2009.
- [24] Perilla, S. P. U.; Ichinose, R. M. Utilização do DAS nos ensaios de ventiladores pulmonares, Programa de Engenharia Biomédica, COPPE/UFRJ, 2002.
- [25] Castro, R. Introdução à Energia Fotovoltaica, IST, Lisboa, Ed. 1, 2004. http://energia.ist.utl.pt/ruicastro/Download/Fotovoltaico_ed2.pdf, acessado em 05/01/2010.
- [26] Grätzel, M.; Smestad, G.P. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *J. Chem. Educ*, 1998.

Anexo

Artigo submetido ao III Congresso Brasileiro de Energia Solar

“Células Solares Sensibilizadas com Corante com Extratos de Feijão
(*Phaseolus vulgaris*) e Cúrcuma (*Curcuma Longa L.*)”