

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA DA SILVA VIEIRA

**PILHAS SECAS COMERCIAIS:
RECICLAGEM DO GRAFITE E SUA APLICAÇÃO COMO CONTRA ELETRODO
EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

CAMPO MOURÃO

2023

ANA PAULA DA SILVA VIEIRA

**PILHAS SECAS COMERCIAIS:
RECICLAGEM DO GRAFITE E SUA APLICAÇÃO COMO CONTRA ELETRODO
EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

**COMMERCIAL DRY BATTERIES:
RECYCLING OF GRAPHITE AND ITS APPLICATION AS A COUNTER
ELECTRODE IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Gideã Taques Tractz.

CAMPO MOURÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANA PAULA DA SILVA VIEIRA

**PILHAS SECAS COMERCIAIS:
RECICLAGEM DO GRAFITE E SUA APLICAÇÃO COMO CONTRA ELETRODO
EM CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 29 de novembro de 2023

Jéssica de Lara Andrade
Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus de Campo Mourão

Leticia Fernanda Gonçalves Larsson
Mestrado
Universidade Estadual do Centro Oeste

Gideã Taques Tractz
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus de Campo Mourão

CAMPO MOURÃO
2023

Dedico este trabalho à minha família!
*“Para tudo há um tempo, para cada
coisa há um momento debaixo do céu”
(Eclesiastes 3,1)*

AGRADECIMENTOS

De início, agradeço ao Criador Inefável pela minha vida e por me sustentar.

À Nossa Senhora, ao Santo Tomás, à Santa Terezinha do Menino Jesus, à Santa Tereza por intercederem à Deus por mim.

Ao Professor Dr. Gideã Taques Tractz por aceitar ser meu orientador, por ser paciente, e por toda ajuda e ensinamento. Muito obrigada Professor!

À Profa. Dra. Jéssica de Lara Andrade e Profa. Ma. Letícia Fernanda Gonçalves Larsson por aceitarem o convite de fazerem parte da Banca deste trabalho.

À todos os meus Professores e Professoras, que tanto admiro!! Em especial, À Profa. Dra. Paula, à Profa. Dra. Marcilene ao Prof. Dr. Frederico por toda ajuda e por serem pessoas incríveis.

Aos meus pais Ana Maria e Paulo. À minha vó Cleuza. À minha irmã Caroline (Ca) e ao meu irmão Diogo Henrique (Rique) por me ouvirem sempre e sempre me apoiarem, por me incentivarem, pelos conselhos e ajudas e por serem os melhores irmãos.

A todos os meus familiares. Aos meus amigos e “amigos de Ubiratã”.

Ao Fabrício e a Valdirene e por me ouvirem e sempre me ajudarem.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Campo Mourão (UTFPR – CM)

A Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO).

Muito obrigada!

*“Tudo o que é verdadeiro, tudo o que é nobre,
tudo o que é justo, tudo o que é puro, tudo o
que é amável, tudo o que é de boa fama, tudo
o que é virtuoso e louvável, eis o que deve
ocupar os vossos pensamentos” (Fl 4,8)*
(FAUS, 2020).

RESUMO

A utilização de recursos renováveis de energia para redução da emissão de gases poluentes é uma alternativa viável para um futuro sustentável. Dentre as fontes renováveis de energia será abordada, neste trabalho, a energia solar. O sol é uma fonte de energia limpa e a radiação por ele emitida pode ser convertida em energia elétrica. A busca pelo aproveitamento, de modo eficiente, desta radiação vem crescendo nas últimas décadas e um campo de estudo é o uso do efeito fotovoltaico. As células solares sensibilizadas por corantes (CSSC) pertencem à terceira geração das células solares e são dispositivos fotovoltaicos promissores para a conversão de energia. Elas são compostas por um óxido semicondutor, um corante fotossensível, um eletrólito e um contra eletrodo, no qual geralmente é empregada a platina. Visando reduzir custos de produção, materiais alternativos como grafite podem ser utilizados como contra eletrodo. O objetivo deste trabalho é desenvolver um contra eletrodo para uma CSSC, utilizando o grafite extraído de pilhas secas exauridas. Como anodo do sistema foi utilizado TiO_2 com corante natural extraído da *Beta Vulgaris Esculenta* (beterraba) e eletrólito contendo um par redox de I_3^-/I^- . Os grafites, utilizados como contra eletrodos, foram extraídos de pilhas secas comerciais, de três marcas diferentes denominadas como Marca 1 (P1), 2 (P2) e 3 (P3), macerados e depositados em substrato condutor FTO. As células foram montadas em formato sanduíche do anodo e do cátodo com uma área ativa de $0,2 \text{ cm}^2$. As técnicas de caracterização empregadas foram espectroscopia na região do UV-visível, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência de raios X, potencial de circuito aberto, fotocronoamperometria e curvas j-E. Os resultados mostraram que os contra eletrodos apresentaram uma morfologia não definida e que os mesmos apresentaram na composição pequenas quantidades de alguns metais como Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Ti e Zr. As medidas eletroquímicas revelaram que os dispositivos foram fotossensíveis e que dentre os contra eletrodos aplicados o que apresentou resultados mais significativos de eficiência em foto-conversão foi produzido com o grafite extraído da Marca 2 (P2), com parâmetros fotovoltaicos de: $j \text{ (mA cm}^{-2}\text{)} = 0,078 \pm 0,016$; $E(V) = 0,558 \pm 0,032$; $FF = 0,367 \pm 0,074$; $\eta \text{ (\%)} = 1,616 \times 10^{-2} \pm 0,005$.

Palavras-chave: células de Gratzel; energia renovável; carbono.

ABSTRACT

Using renewable energy resources to reduce the emission of polluting gases is a viable alternative for a sustainable future. Among the renewable energy sources discussed in this paper is solar energy. The sun is a clean source of energy and the radiation it emits can be converted into electricity. The search for efficient use of this radiation has been growing in recent decades, and one field of study is the use of the photovoltaic effect. Dye-sensitized solar cells (DSSC) belong to the third generation of solar cells and are promising photovoltaic devices for energy conversion. They are composed of a semiconductor oxide, a photosensitive dye, an electrolyte and a counter electrode, in which platinum is generally used. In order to reduce production costs, alternative materials such as graphite can be used as a counter electrode. The aim of this work is to develop a counter electrode for a DSSC, using graphite extracted from exhausted dry batteries. TiO₂ was used as the system's anode, with natural dye extracted from *Beta Vulgaris Esculenta* (beetroot) and an electrolyte containing a redox pair of I₃⁻/3I⁻. The graphite used as counter electrodes was extracted from three different brand batteries, brand 1 (P1), 2 (P2) and 3 (P3), macerated and coated on a conductive FTO substrate. The cells were assembled in an anode and cathode sandwich format with an active area of 0.2 cm². The characterization techniques performed were: UV-Visible region Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray fluorescence, Open Circuit Potential, Photochronoamperometry and j-V curves. The results have showed that the counter electrodes had an undefined morphology and that they presented small amounts of metals such as Mn, Fe, Ni, Zn, Pb, Ti and Zr. The electrochemical measurements showed that the devices were photosensitive and among the counter electrodes used, the one that showed the most significant results in terms of photoconversion efficiency was produced with graphite extracted from the Brand 2 (P2) battery, with photovoltaic parameters of j (mA cm⁻²) = 0.078±0.016; V (V) = 0.558±0,032; FF = 0.367±0.074; η (%) = 1.616x10⁻² ± 0.005.

Keywords: Gratzel cell; renewable energy; carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2020	18
Figura 2 - Matriz Energética Brasileira 2022	19
Figura 3 - Espectro da radiação solar com uma exposição da faixa visível humana.....	21
Figura 4 - Evolução da eficiência células solares sensibilizadas por corantes de 1991 até 2021	23
Figura 5 - Representação do funcionamento de uma CSSC	24
Figura 6 - Estrutura do TiO₂ em (a) anatase, (b) rutilo e em (c) broquita. Esferas, cor azul titânio (Ti), cor vermelha oxigênio (O)	25
Figura 7 - Corantes comerciais, estruturas químicas, em (A) N749 nome: N749 Black Dye fórmula: C₆₉H₁₁₆N₉O₆RuS₃ e em (B) N719 nome: cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II); fórmula: C₂₆H₁₆N₆O₈RuS₂	26
Figura 8 - Estrutura química da molécula da antocianina	27
Figura 9 - Estruturas químicas (a) betanina, (b) betanidina, (c) indicaxantina e (d) ácido betalâmico.....	28
Figura 10 - Pilha de zinco/dióxido de manganês	31
Figura 11 - Eletrodos de TiO₂ calcinados	32
Figura 12 - Corante extraído da beterraba	33
Figura 13 - Filmes de TiO₂, (A) antes da adição do corante, (B) filmes imersos no corante (C) filmes imersos, com o recipiente revestido, por um período de 12 horas.....	33
Figura 14 - Eletrodos de TiO₂ sensibilizados com corante extraído da beterraba	33
Figura 15 - Bastões de grafite extraídos das pilhas secas exauridas	34
Figura 16 - Grafites triturados (A) P1, (B) P2, (C) P3	35
Figura 17 - Contra eletrodos produzidos com grafites extraídos das pilhas e depositados sob FTO.....	35
Figura 18 - Montagem da célula	36
Figura 19 - Dispositivos produzidos e montados com grafite, (A) da pilha P1, (B) da pilha P2 e (C) da pilha P3.....	37
Figura 20 - Potenciostato Zennium Zhaner padrão para medidas fotovoltaicas com simulador solar	37
Figura 21 - Curva I-V representada e alguns parâmetros	38
Figura 22 - Potência gerada no dispositivo solar em função de sua tensão, representação.....	39
Figura 23 - Diminuição do FF quando são aumentadas as resistências em série em dispositivo solar, representação	39
Figura 24 - Espectro na região do Uv-Vis para o corante extraído da beterraba	41
Figura 25 - Micrografias de MEV para os grafites extraídos das pilhas P1 (1A, 2A, 3A), P2 (1B, 2B, 3B) e P3 (1C, 2C, 3C) com ampliação de 300, 500, 2000 vezes respectivamente	42
Figura 26 - Medida de potencial de circuito aberto (E_{ca}) (V) em função do tempo (t) (s) para as.....	44
Figura 27 - Visão esquemática do TiO₂, interface corante/eletrólito com a energia de curvatura da banda e formação de V_{oc}	45

Figura 28 - Curvas foto-cronoamperométricas para as células solares produzidas com os contra eletrodos das pilhas	46
Figura 29 - Densidade de corrente (mA cm^{-2}) por potencial (V) para os sistemas analisados	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corantes
P1	Marca 1
P2	Marca 2
P3	Marca 3
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
IEA	Agência Internacional de Energia
ABINEE	Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica
PNA	Programa Nacional do Alcool
ONU	Organizações das Nações Unidas
RIMC	Regime Internacional de Mudanças Climáticas
GEE	Gases de Efeito Estufa
IPCC	Instituto Governamental de Mudanças climáticas
CSPQ	Células Sensibilizadas por Pontos Quânticos
CSOK	Células Solares De Perovskitas
HOMO	Orbital de mais Baixa Energia Ocupado por Elétrons
LUMO	Orbital de mais Alta Energia Ocupado por Elétron
MTE	Material Transportador de Elétrons
CE	Contra Eletrodo
BC	Banda de Condução
ITO	Óxidos de Estanho Dopado com Índio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
FRX	Espetroscopia de Fluorescência de Raios X
FF	Fator de Preenchimento (<i>fill fator</i>)
DCE	Dupla Camada Elétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{ca}	Potencial de circuito aberto (ou V_{oc})
E_F	Nível de Fermi
E	Potencial
$V_{máx}$	Tensão máxima
$I_{máx}$	Corrente máxima
$P_{máx}$	Potência máxima
$R_{série}$	Resistências em série
P_{inc}	Potência de luz incidente
J_{sc}	Densidade de corrente de curto-circuito
$V_{máx}$	Tensão máxima
$I_{máx}$	Corrente máxima
$P_{máx}$	Potência máxima
I_{sc}	Corrente/tensão de curto-circuito (ou I_{cc})
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
E_{redox}	Potencial redox
λ	Comprimento de Onda
$\lambda_{máx}$	Comprimento de Onda Máximo
j	Densidade de Corrente
t	tempo
η	Eficiência de foto conversão
Ru	Rutênio
Pt	Platina
Fe	Ferro
Ni	Níquel
Zi	Zinco
Pb	Chumbo
Ti	Titânio
Zr	Zircônio
O	Oxigênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	ENERGIA SOLAR	20
3.2	CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE	23
3.2.1	Anodo do dispositivo	24
3.2.2	Corante.....	25
3.2.3	Eletrólito	29
3.2.4	Cátodo.....	30
3.2.5	Grafite.....	30
4	METODOLOGIA	32
4.1	PREPARAÇÃO DA CÉLULA.....	32
4.1.1	Produção dos filmes de TiO ₂	32
4.1.2	Material fotossensibilizador	32
4.1.3	Produção do contra eletrodo	34
4.1.4	Eletrólito	35
4.1.5	Montagem das células.....	36
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	36
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	37
4.3.1	Curvas de corrente-potencial/tensão.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DO FOTOSSENSIBILIZADOR	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA/COMPOSIÇÃO DOS GRAFITES 42	
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO DISPOSITIVO PRODUZIDO 44	
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional culminou com o aumento da utilização de recursos não renováveis de energia, como os combustíveis fósseis, que aliado a demanda energética, potencializa problemas ambientais, tais como chuva ácida, aquecimento global, entre outros que vêm sendo pauta de discussões nas últimas décadas (IPCC, 2019). Com isso, é necessária a constante busca por tecnologias de conversão e aproveitamento de fontes energéticas naturais que visam reduzir os impactos ambientais e que possam substituir as formas atuais de energia, não renováveis. Energias renováveis são definidas como sendo a energia na qual a fonte para sua produção é restabelecida, diretamente por meio da natureza (Goldemberg, Lucon 2006-2007, p. 9).

Algumas das fontes renováveis de energia são os potenciais hidráulicos, eólicos, a energia das marés e das ondas, a energia geotermal, a radiação solar e segundo a Agência Internacional de Energia, (2023) (IEA, do inglês *International Energy Agency*), a inserção de fontes limpas de energias nos setores do aquecimento, dos transportes e da energia “é um dos principais facilitadores para manter o aumento das temperaturas médias globais abaixo de 1,5°C” (IEA, 2023). Nesta perspectiva, a utilização da energia solar para geração de energia elétrica passa a ser uma metodologia promissora (Inatomi; Udaeta, 2012).

Considerando a posição geográfica e os altos índices de incidência solar em território brasileiro, a possibilidade de implementação em locais de difícil acesso e por não necessitar de redes transmissoras de energia, a célula fotovoltaica vêm se destacando como a principal chave para um futuro sustentável (Avila; Sauaia; Koloszuk, 2021). Estas células são compostas majoritariamente por silício, que necessitam de alto controle de pureza e conseqüentemente tornam-se onerosas e menos acessíveis a população. Por esta razão, novos dispositivos como as células solares sensibilizadas por corante (CSSC, ou do inglês DSSC, *Dye Sensitized Solar Cells*) foram e vem sendo desenvolvidos (Tractz *et al.*, 2020).

As CSSC apresentam na composição um óxido semiconductor, um corante fotossensível, sendo os mais utilizados, para maiores eficiências, os compostos de rutênio (Ru), um eletrólito e um receptor de cargas, que atua como contra eletrodo. Na maior parte das pesquisas, emprega-se platina (Pt) depositada pelas mais diversas técnicas utilizando de sais de Pt. Como forma de reduzir os custos destes dispositivos,

corantes orgânicos naturais podem ser utilizados, o grafite pode ser aplicado como contra eletrodo, uma vez que apresenta características interessantes, como elevada condutividade elétrica e alta estabilidade em diversos eletrólitos (Singh; Nalwa, 2015) além de ser um material de baixo custo quando comparado com platina.

O grafite é um material que apresenta inúmeras aplicações, dentre elas é utilizado em lápis, em eletrodos e baterias/ pilhas (Cesa, 2022) em supercapacitores (Silva, *et al.* 2022). Segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), estima-se que cerca de 800 milhões de pilhas são descartadas anualmente de forma inadequada. Uma parte destas pilhas, pilhas secas, apresentam na sua composição um bastão de grafite que pode ser reutilizado para a construção de diversos eletrodos, como os empregados nas CSSC (Sambiental, 2022).

Com isso, este trabalho tem como objetivo reutilizar pilhas secas comerciais na construção de contra eletrodos para células solares sensibilizadas por corantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Produzir células solares sensibilizadas por corante utilizando grafite reciclado de pilhas secas comerciais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os materiais utilizados na fabricação dos contra eletrodos;
- Produzir contra eletrodos compostos de grafite reciclado;
- Avaliar eletroquimicamente os dispositivos produzidos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com o prelúdio da Revolução Industrial, por volta da segunda metade do século XVIII, e o aprimoramento das máquinas a vapor, iniciou-se a utilização de derivados do carbono em alta escala. Tal utilização deu-se pela busca energética, visando suprir o abastecimento das novas máquinas. Conforme Santos, Matai e Messias (2021, p. 68) entre os séculos XVIII e XIX foi bastante significativa a demanda por carvão mineral, o que alavancou muito as atividades da fabricação de aço e ferro, a construção de embarcação a vapor e composições ferroviárias.

O carvão foi de grande importância na iluminação pública e depois na utilização residencial e, com estabelecimento da iluminação elétrica, sua utilização passou a ser relacionada com a eletricidade. No tempo atual, a aplicação do carvão é, principalmente, destinada para o fornecimento de energia elétrica em usinas termoelétricas (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 68).

A dependência de energia presente na sociedade moderna está sobretudo associada ao uso do petróleo, que é essencialmente designado à produção de combustíveis líquidos, como óleo diesel, querosene, gasolina, usados na área do transporte (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 68). De acordo com Hinrichs e Kleinbach (2014, p.12) em 1859 foi escavado o primeiro poço de petróleo moderno, nos Estados Unidos, no estado da Pensilvânia. A princípio a produção era direcionada, em refinarias, para obtenção de querosene utilizado na iluminação (Moreira, 2021, p.68). Posteriormente as refinarias passaram a obter outros derivados do petróleo, além do querosene, sendo estes empregados amplamente nas fábricas de automotores e em máquinas (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 68).

Na década de 1870, com a invenção do motor de combustão interna, expandiu-se o consumo de petróleo. Com o aumento da quantidade de motores e disponibilidade de petróleo, posteriormente, após 1920, a contribuição do petróleo foi ampliada (Hinrichs, Kleinbach, 2014, p.12). O progresso da área de transporte na década de 1960 proporcionou ao petróleo ultrapassar o carvão como fonte de energia primária. Notou-se, na década de 1970 um maior interesse pelo carvão mineral, sobretudo decorrente da crise do petróleo (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 69).

Em consoante com Raulino (1997) a crise do petróleo ocasionou inúmeros impactos negativos na economia mundial, em especial nos países, grandemente, “dependentes da importação de petróleo por ocasião da crise, como foi o caso da

economia brasileira, embora diferenciados considerando-se as economias regionais” (Raulino, 1997).

No Brasil, após o primeiro choque mundial do petróleo, é criado em novembro de 1975 o Programa Nacional do Álcool, o Proálcool (Berman, 2008) ou PNA (Shikida, 1994) que teve como objetivo incentivar a produção de etanol “a partir da cana-de-açúcar, mandioca ou qualquer outro insumo” (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 68), para servir o mercado automotivo, sendo a cana-de-açúcar estabelecida como a opção mais conveniente para a produção de etanol (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 69).

O intuito inicial era produzir o álcool anidro para ser acrescido à gasolina. Nos veículos que eram movidos a álcool, no final dos anos 1970, passou-se a utilizar o álcool etílico hidratado (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 69). Em 1989 teve-se uma crise de abastecimento, devido à falta do álcool hidratado (Bermann, 2008).

Com isso, uma mistura de etanol e metanol foi empregada como combustível visando reparar os problemas de escassez do etanol, isso no final década de 80 e início dos anos 1990 (Santos; Matai; Messias, 2021, p. 69). Conforme Bermann (2008), “a retomada da produção do álcool hidratado a partir de 2003, se deveu a entrada da produção dos veículos *flex fuel*”, que permitem o uso do álcool e/ou da gasolina em quantidades variadas (Bermann, 2008).

Considerando os impactos causados pela utilização dos combustíveis fósseis, e mesmo não sendo estes os motivos que levaram à implementação do Proálcool, foi este um programa que contribuiu para a evolução da matriz energética brasileira além de uma alternativa para substituição dos combustíveis fósseis (Oliveira, 1982). A década de 1970 foi importante para esta evolução. Iniciaram-se em 1975 as obras de expansão da capacidade energética do país, com a construção das usinas hidrelétricas de Itaipu e Tucuruí (Santos, 2015).

Em 1992, ocorreu a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Picchi, 2019), a “Cúpula da Terra”, conhecida também como Eco-92, na cidade do Rio de Janeiro, diversos países do mundo estiveram de acordo em relação a combater o efeito estufa, o aquecimento global e a destruição da camada de ozônio, “causados pelos gases que impedem que parte do calor do sol que chega à Terra volte ao espaço e disperse” (D’almeida, 2015, p. 253).

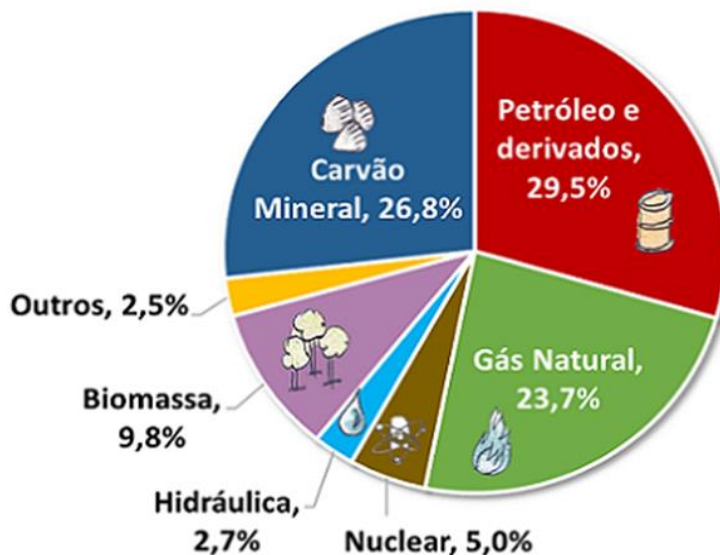
Conforme Picchi (2019), os acordos negociados e firmados na Cúpula do Meio Ambiente e Desenvolvimento da Organizações das Nações Unidas (ONU), a respeito

das mudanças climáticas, proporcionaram o surgimento do Regime Internacional de Mudanças Climáticas (RIMC), no qual, o principal objetivo é “promover a ação conjunta dos Estados no enfrentamento ao aquecimento global, através de medidas de mitigação e adaptação às suas consequências” (Picchi, 2019). A referida autora expõe que o desafio maior do RIMC se encontra pautado na redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE).

Levando em consideração a crescente emissão dos GEE, na Conferência de Kyoto em 1997, no Japão, foram negociadas metas para um acordo internacional, visando à diminuição da emissão de gases dos países desenvolvidos (D’almeida, 2015, p. 255). O Protocolo de Kyoto, de acordo com Picchi (2019), “é um acordo internacional, em que os países signatários estabeleceram metas mais rígidas para os países industrializados, com objetivo de reduzir suas emissões de CO₂”.

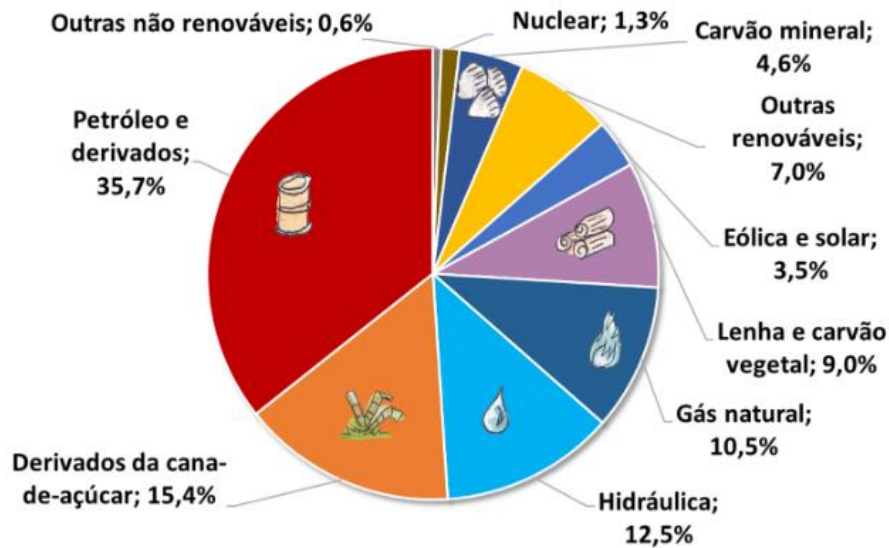
Mesmo com ações e medidas, como as citadas, tanto no exterior como no Brasil, a apesar de este último utilizar mais fontes renováveis que o restante do mundo (EPE, 2023) as fontes mais utilizadas para suprir a necessidade de energia ainda são as não renováveis, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Matriz Energética Mundial 2020



Fonte: EPE (2023)

Figura 2 - Matriz Energética Brasileira 2022



Fonte: EPE (2023)

Como observado na Figura 1, referente à matriz energética mundial, 80% de toda a matriz é proveniente de fontes fósseis, sendo 23,7% de gás natural, 26,8% carvão mineral e 29,5% de petróleo e derivados. As fontes de energias consideradas renováveis, como a solar, geotérmica, eólica, correspondem, juntas, a apenas 2,5% de toda a matriz energética mundial, indicada como “Outros” na figura. Além disso, 9,8% da energia é provinda da biomassa e 2,7% de energia hidráulica, que são consideradas energias limpas, e, somando-as, tem-se aproximadamente 15% da matriz composta de energias renováveis.

Já na Figura 2, relativa à matriz energética brasileira, observa-se que ~47,4% dela é oriunda de fontes renováveis, tais como derivados da cana-de-açúcar (15,4%), hidráulica (12,5%), lenha e carvão vegetal (9,0%), eólica e solar (3,5%) e outras (7,0%). O restante da matriz (~52,6%) procede de fontes não renováveis, como petróleo e seus derivados, gás natural, carvão mineral, nuclear e outras. A queima destes combustíveis libera na atmosfera gases poluentes, como os derivados de carbono, enxofre e nitrogênio (CO_2 , SO_2 , NO_2), responsáveis por significativos problemas ambientais.

O aquecimento global vem apresentando grande foco de debates na última década. O relatório vigente do Instituto Governamental de Mudanças climáticas (IPCC, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*), desenvolvido pela ONU, mostrou um aumento na temperatura da terra de 1,5 grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$) para os

próximos anos, até 2030, que seria suficiente para desestabilizar toda a fauna e a flora. Nesta perspectiva, a utilização de recursos renováveis de energia é significativa.

Como visto na introdução, as energias renováveis são definidas como a energia na qual a fonte para sua produção é restabelecida, diretamente, por meio da natureza (Goldemberg; Lucon, 2006-2007, p. 9). Conforme Goldemberg e Lucon (2006-2007, p. 9) as quedas d'água, que são potenciais hidráulicos, os ventos, potenciais eólicos, a energia das marés e das ondas, a energia geotermal e a radiação solar são fontes renováveis de energia (Tribunal de Contas da União, 2019).

O sol desfece grande quantidade de energia, que é emitida sob forma de radiação eletromagnética. O fluxo dessa energia é chamado de radiação solar (Gómez *et al.*, 2018). A energia irradiada, no universo, pelo sol é de $1,0 \times 10^{22}$ TJ, no entanto apenas uma porcentagem bem pequena, $3,8 \times 10^{-12}\%$ ($3,8 \times 10^8$ TJ), de toda esta energia, chega anualmente até o nosso planeta (Moreira, 2021, p. IX). Esta fração, de acordo com Moreira (2021, p. IX), corresponde a “mais de 10 mil vezes o que a humanidade demanda na atualidade para suas atividades sociais e industriais”. Ademais, de modo direto ou indireto toda a vida na Terra é sustentada pela energia proveniente do sol e a fotossíntese faz parte deste processo, em que por meio da reação química converte “a energia solar em energia química armazenada nas cadeias moleculares que formam as plantas” (Moreira, 2021, p. IX).

Em consoante com Moreira (2021, p. IX), a base da cadeia alimentar em nosso planeta são as plantas, tanto na terra como na água. A energia procedente da biomassa, o etanol, o açúcar, o calor liberado na combustão da lenha, são formas de energia solar acumulada. Além disso, o sol é responsável pela ação dos ventos, que fazem as turbinas eólicas funcionarem, e pela existência dos reservatórios de água das usinas hidroelétricas, já que é “o vetor energético que move o ciclo da água” (Moreira, 2021, p. IX).

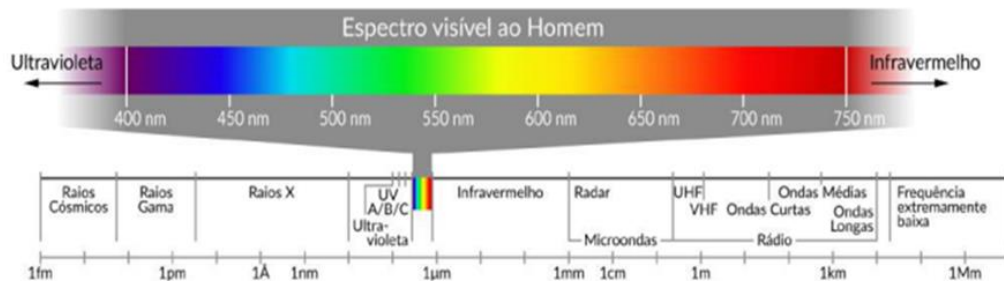
3.1 ENERGIA SOLAR

A energia oriunda do Sol, conforme Pereira *et al.* (2017 p. 15), essencialmente, não é renovável, porém é uma fonte inesgotável, considerando a escala de tempo da vida no planeta Terra. O sol é uma estrela de tamanho médio e a energia propagada por ele é o resultado das reações de fusão nuclear dos átomos de Hidrogênio, que correspondem a 75% da composição do Sol, para gerar hélio que representa aproximadamente 25% de sua constituição. A taxa de energia propagada

pelo sol há bilhões de anos, é aproximadamente constante e apresenta atualmente uma potência da ordem de $3,86 \times 10^{26}$ W. Na superfície do sol a temperatura efetiva é por volta de 5778 Kelvins (K) (Pereira et al. 2017 p. 15).

A maior parte da energia, aproximadamente 81%, que chega ao Sistema Terra/Atmosfera situa-se na faixa de comprimentos de onda que vai do visível ao infravermelho próximo. (Pereira et al. 2017 p. 15). De acordo com Pereira *et al.* (2017 p. 15) “Essa energia alimenta todos os processos térmicos, dinâmicos e químicos, sejam eles naturais ou artificialmente desenvolvidos, com aplicação do conhecimento científico e tecnológico produzido pela sociedade”. O sol irradia uma energia que abrange uma grande faixa do espectro eletromagnético, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Espectro da radiação solar com uma exposição da faixa visível humana



Fonte: Pereira et al. (2017)

Contudo, a energia presente na radiação solar pode ser convertida em energia elétrica através do efeito fotovoltaico (Mariano; Junior, 2022 p. 8). Em 1839 Edmond Becquerel observou este fenômeno ao ver o aparecimento de uma corrente elétrica em um sistema composto por eletrodos de platina (Pt) revestidos com cloreto de prata (AgCl) e brometo de prata (AgBr) submersos em uma solução ácida sobre incidência de luz (Soares, 2019).

De acordo com Vitoreti *et al.* (2017) o efeito fotovoltaico pode ser compreendido como um fenômeno ocasionado pela incidência de luz sobre a superfície do material semicondutor formando portadores de cargas, gerando corrente elétrica. Charles Fritts, em 1883, produziu a primeira célula solar (Carvalho; Calvete, 2010). As células fotovoltaicas podem ser classificadas em dispositivos de primeira, segunda e terceira geração (Vitoreti, et al. 2017, p. 436-446).

As de primeira geração são caracterizadas por apresentarem o silício na sua composição. Estes dispositivos são “[...] de silício em duas camadas, uma camada sendo dopado com boro e outra com fósforo” (Soares, 2019). Estas camadas têm estruturas distintas, pois uma apresenta deficiência de elétrons, ocasionada pela

adição do boro na estrutura cristalina do silício, fazendo com que o silício se torne portador de carga positiva. A outra possui um excesso de elétrons devido a adição do fósforo na estrutura cristalina, tornando o silício portador de carga negativa (Soares, 2019).

As de segunda geração são células de filmes finos inorgânicos e geralmente a camada absorvedora é da ordem de 1 μm , que é depositada por cima de um substrato condutor (Soares, 2019). A produção destas células são a partir de materiais que apresentam um elevado coeficiente de absorção da radiação emitida pelo sol (Guimarães, 2016). Exemplos de alguns dos materiais utilizados são: seleneto de gálio, índio e cobre, conhecidos como CIGS, silício amorfo (a-Si), telúrio e cádmio (CdTe) (Guimarães, 2016; Tractz *et al.*, 2020).

Já as de terceira geração destacam-se as células sensibilizadas por pontos quânticos (CSPQ, ou do inglês QDSC, *Quantum Dot-Sensitized Solar Cells*), as de perovskitas (CSPK, ou do inglês PKSC, *Perovskite Solar Cells*) e as células solares sensibilizadas por corantes (Christ, 2021; Soares, 2019; Tractz *et al.*, 2020).

Considerando os preços de produção, esta última, apresenta custos reduzidos quando comparada com a primeira e a segunda geração. As células de primeira geração necessitam de alta pureza cristalina do silício e elevadas temperaturas, acarretando em um processo complexo de fabricação, tornando o produto final mais caro (Soares, 2019). Já as de segunda geração, quando comparada com as da primeira, possuem um custo menor de produção por serem fabricadas, como já mencionado, com materiais de elevado coeficiente de absorção da radiação do sol, o que permite o emprego de camadas micrométricas do material, diminuindo desta forma o custo das células. (Guimarães, 2016).

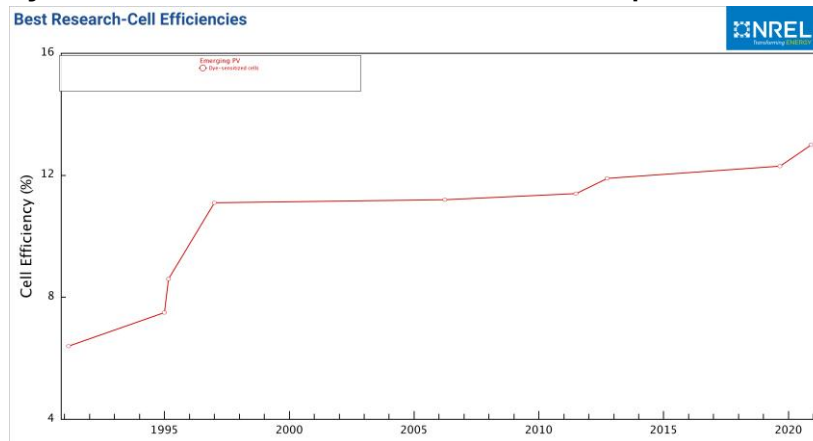
Mesmo os dispositivos de segunda geração tendo menor custo, quando comparado com os da primeira, os materiais que são usados, CIGS e CdTe, nessas células não são abundantes o que torna seus preços bastante dependentes de sua disponibilidade (Guimarães, 2016). Deste modo, a necessidade de desenvolver células solares de baixo custo de produção, conforme Guimarães (2016), “nos impulsiona na direção de materiais abundantes na natureza e com coeficientes de absorção na região do espectro visível e infravermelho próximo cada vez maiores”.

3.2 CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR CORANTE

O' Reagan e Grätzel compuseram a primeira CSSC em 1991 (Dias, 2020). O dispositivo foi construído com base em um filme transparente de partículas nanométricas de $1,0 \times 10^4 \text{ nm}$ de óxido de titânio na forma anatase, aplicado sobre um substrato de vidro condutor. Uma monocamada do corante de rutênio, $\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina-4,4'\text{-ácido dicarboxílico}})_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)}(2,2'\text{-bipiridina})_2)_2$, foi utilizada para revestir o filme e como eletrólito foi utilizado uma solução de iodeto de tetrabutílica amônio 0,5M e 0,04 M de iodo em uma mistura de carbonato de etileno com acetonitrila 80/20 (v/v) (Dias, 2020).

Como contra eletrodo empregou-se um filme de platina em substrato de vidro condutor (Nogueira, 2001). O dispositivo registrou uma eficiência de 7% (Dias, 2020). No final dos anos 90, como mostra a Figura 4, a eficiência das CSSC cresceu rapidamente para, aproximadamente, 11% e em seguida mais lentamente para 12% em 2012. O recorde de eficiência até o momento é de 13% alcançado em dezembro de 2020 (NREL, 2023; Mathew *et al.*, 2014).

Figura 4 - Evolução da eficiência células solares sensibilizadas por corantes de 1991 até 2021

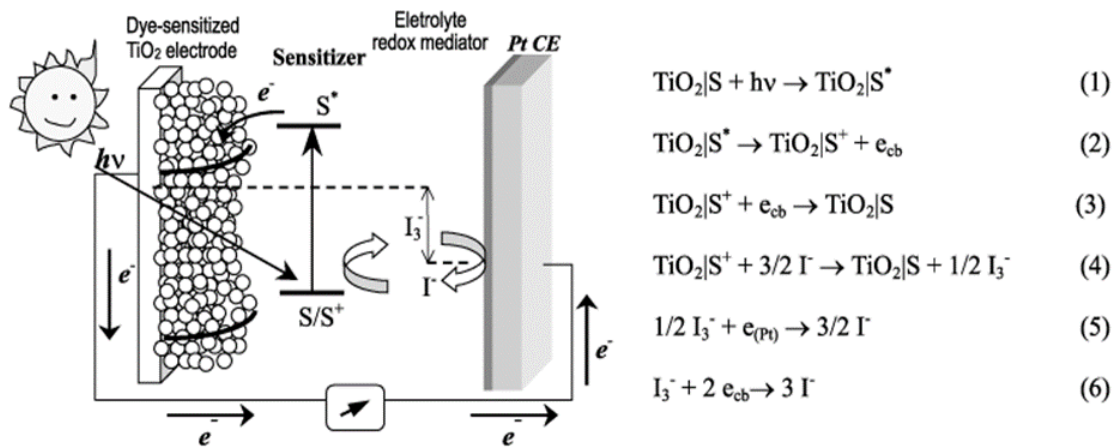


Fonte: NREL (2023)

Como já relatado, uma CSSC é composta por um material transportador de elétrons, um corante fotossensível, um contra eletrodo e o eletrólito. Como verificado na Figura 5, ao receber incidência luminosa ($h\nu$), elétrons da banda HOMO, orbital de mais baixa energia ocupado por elétrons (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), do corante são foto-excitados para a banda LUMO, orbital de mais alta energia ocupado por elétrons (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), em

um processo de transição eletrônica. Logo, tais elétrons são injetados para a banda de condução do material transportador de elétrons (MTE) (Tractz, 2019, p. 5-6).

Figura 5 - Representação do funcionamento de uma CSSC



Fonte: Longo; De Paoli (2003)

Como observado na Figura 5, os elétrons no MTE são transportados ao contra eletrodo (CE) do dispositivo (Pt), gerando uma corrente elétrica (j). Tais cargas, com o auxílio de um mecanismo de difusão líquida, realizada pelo eletrólito ($\text{I}_3^-/\text{3I}^-$), retornam à condição original, reduzindo o corante oxidado. Usualmente, o material mais utilizado como MTE em um sistema de terceira geração é o dióxido de titânio (TiO_2), pois apresenta como característica, uma maior área superficial para coordenação do corante, disposição das bandas de valência e de condução adequadas e orientação cristalográfica apropriada (Tractz, 2020)

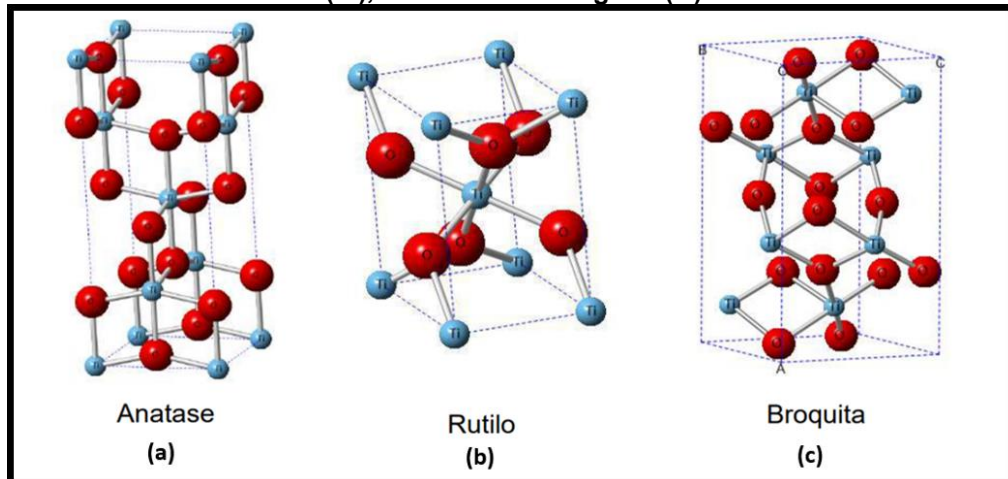
Cada material desempenha um papel fundamental no dispositivo, e a compreensão de suas propriedades é de significativa importância no entendimento dos mecanismos de transporte de carga, visando uma potencialização na conversão de energia.

3.2.1 Anodo do dispositivo

É o polo negativo da célula, composto pelo óxido semicondutor e o corante foto sensível, que prove o fluxo de elétrons para a geração de corrente elétrica (Tractz, 2020). O óxido semicondutor nanocristalino de TiO_2 , é o mais utilizado como MTE, como já citado, possui características únicas, que o faz ser mais empregado nas CSSC. O óxido de titânio é um material não tóxico (Nogueira, 2001), um

semiconductor do tipo-n e apresenta fases cristalinas, sendo elas, anatase, rutilo e broquita (Coutinho, 2014; Nogueira, 2001), conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura do TiO_2 em (a) anatase, (b) rutilo e em (c) broquita. Esferas, cor azul titânio (Ti), cor vermelha oxigênio (O)



Fonte: Adaptado de Borges (2015)

As fases anatase e rutilo são as mais comuns, as duas são tetragonais, e a fase rutilo é a mais abundante na natureza e apresenta uma energia da banda proibida, energia do *bandgap*, de 3 eV. Já a fase anatase possui um *bandgap* de 3,2 eV e é mais comum quando se refere ao TiO_2 em escala nanométrica (Hagfeldt, *et al.*, 2010; Coutinho, 2014). Deste modo, conforme Coutinho (2014) “o TiO_2 absorve luz com comprimento de onda (λ) no ultravioleta, abaixo de 400 nm”. Para que ocorra a absorção da luz em toda a faixa do espectro solar, sobretudo no visível, o dióxido de titânio é sensibilizado com um corante que absorve a luz.

3.2.2 Corante

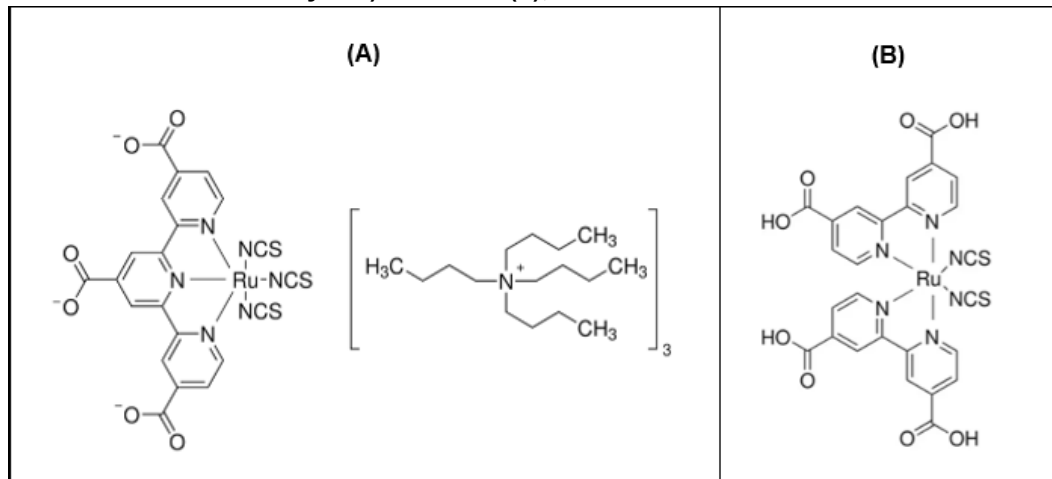
O corante apresenta a mesma função da clorofila presente nas folhas verdes, devendo absorver a radiação do sol de maneira eficiente e propiciar reações de transferência de elétrons (Nogueira, 2001). De acordo com Nogueira (2001) podemos realçar para os corantes algumas características, como: absorver a radiação solar em uma ampla faixa do espectro; “injetar elétrons na BC (banda de condução) do semiconductor a partir do seu estado excitado”; apresentar uma excelente estabilidade que possibilite a realização de dezenas, e até mesmo centenas, de milhares de ciclos de oxidação-redução, gerando um tempo de vida operacional em torno de 20 anos (Nogueira, 2001);[...] possuir grupo específico denominado ancoragem ($-\text{COOH}$, -

H₂PO₃, -SO₃H, entre outros) responsável por ligar fortemente o corante à superfície do semicondutor” (Dias, 2020).

Por serem moléculas orgânicas, os corantes não apresentam banda de valência e condução, mas sim níveis discretos de energia. Os níveis de energia de maior importância dos corantes são o HOMO e LUMO (Coutinho, 2014). Outra característica que faz com que um corante possa ser utilizado em uma CSSC é que ele precisa apresentar o nível de estado excitado LUMO com energia superior a da borda da BC de semicondutores do tipo n, para assegurar que um processo eficiente de transferência de elétrons entre o corante excitado e a BC do semicondutor aconteça (Dias, 2020; Hagfeldt, A. *et al*; Tractz, 2020). “E para que a regeneração do corante aconteça, o nível do estado oxidado do foto-sensibilizador deve ser mais positivo que o potencial redox (E_{redox}) do eletrólito” (Tractz, 2020).

Os corantes mais usados nas CSSC são os que contêm rutênio, que são capazes de absorver luz com comprimentos de onda de, aproximadamente, 400nm a 800nm (Nogueira, 2001). Dentre os complexos de rutênio tem-se o N3, N749, N719 que possuem grupos auxocromos eficientes (TRACTZ, 2020), na Figura 7 estão as estruturas químicas da molécula do corante N749 e N719.

Figura 7 - Corantes comerciais, estruturas químicas, em (A) N749 nome: N749 Black Dye fórmula: C₆₉H₁₁₆N₉O₆RuS₃ e em (B) N719 nome: cis-Bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II); fórmula: C₂₆H₁₆N₆O₈RuS₂



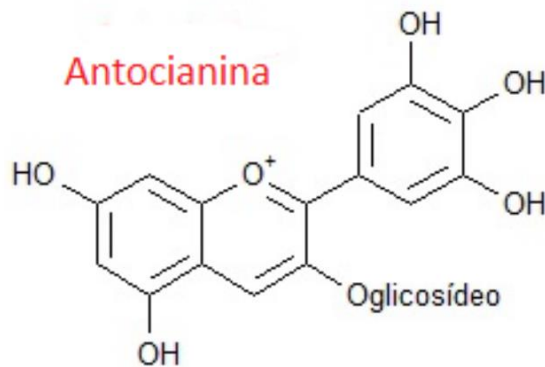
Fonte: Aldrich (2023a, 2023b)

Embora os corantes a base de rutênio apresentem desempenho considerável conforme exposto por Pontes (2019) “sua utilização é estagnada devido ao alto custo, disponibilidade e toxicidade desse metal pesado”. Uma alternativa para a substituição de corantes a base de rutênio são o emprego de corantes orgânicos sem a presença

de metal (Pontes, 2019). Os corantes orgânicos naturais apresentam moléculas fotossensíveis como antocianina, betalainas e outras (Tractz, 2020; Ayoub, 2020).

Conforme Vitti *et al* (2003) “as betalainas são compostos semelhantes às antocianinas”. “A sensibilização de semicondutores com alto *band gap* usando pigmentos naturais é geralmente atribuída à presença de antocianinas” (Sampaio, 2014). Grupos podem se ligar na superfície porosa do dióxido de titânio sendo estes a hidroxila e carbonila existentes na molécula de antocianina, vide Figura 8, fazendo com que “[...] haja transferência de elétrons da molécula de antocianina para a banda de condução do TiO₂” (Sampaio, 2014).

Figura 8 - Estrutura química da molécula da antocianina



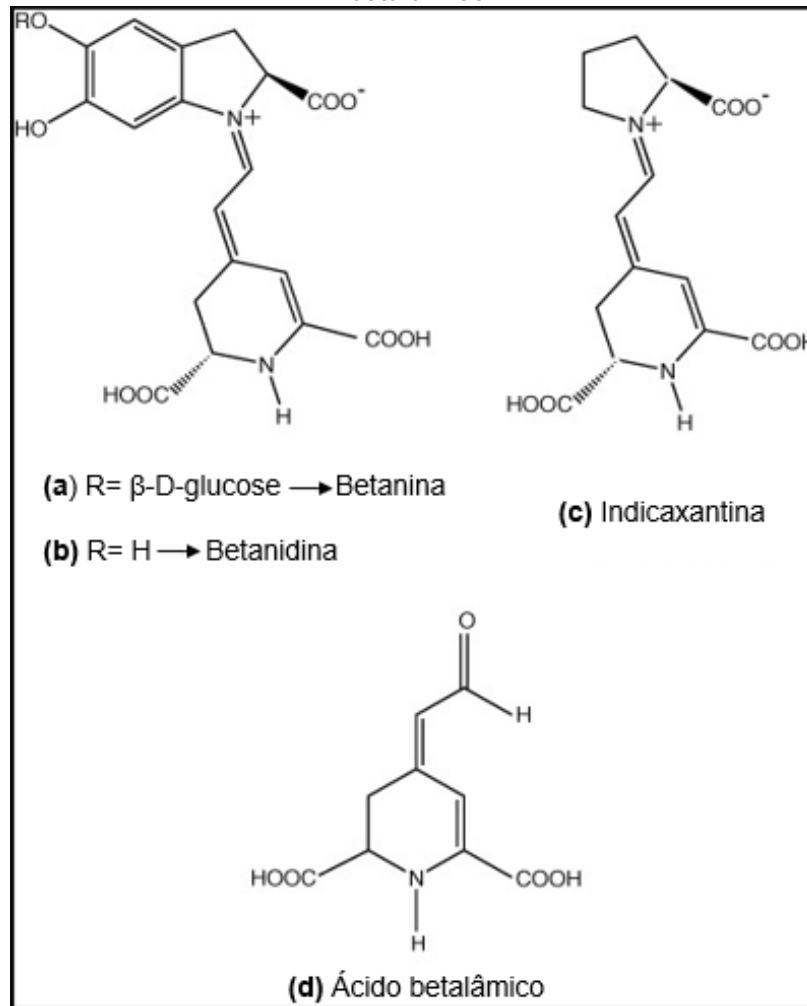
Fonte: Adaptado de Ayoub (2020)

Com relação as betalainas, segundo Gonçalves *et al.* (2015) elas são pigmentos não tóxicos, alcaloides coloridos “[...] que substituem as antocianinas em algumas famílias de angiospermas e alguns fungos basidiomicetos”. “O principal cromóforo das betalainas é o ácido betalâmico (Figura 9 (d))” (Oprea, 2012). Observou-se que nas espécies que produzem betalainas não são vistas antocianinas e em um pequeno número de famílias pigmentadas por antocianinas (*Molluginaceae* e *Caryophyllaceae*) não se encontram betalainas (Jain, Gould, 2015; Gonçalves *et al.* 2015).

Há duas classes de betalainas, as betaxantinas amarelas, que apresentam absorvidade máxima em aproximadamente 480 nm, e as betacianinas vermelhas, betanina, (Figura 9 (a)), e betanidina, (Figura 9 (b)), (Zhang, 2008), com uma absorvidade por volta de 535 nm, (Sandquist, Mchale, 2011; Zhang, *et al.* 2008) e estão presentes por exemplo em pitayas, no amaranto na beterraba entre outros (Gonçalves *et al.* 2015;).

Em conformidade com Gonçalves *et al.* (2015), beterrabas vermelhas “têm sido utilizadas como a principal fonte de betalaínas”. A betanina uma das betacianinas naturais é o “principal pigmento da beterraba vermelha (Oprea, 2012)”. De acordo com Zhang *et al.* (2008) pigmentos de beterraba comum como, além da betanina já citada, betanidina, indicaxantina, ácido betalâmico apresentam absorvidade com $\lambda_{\text{máx}}$ (comprimento de onda máximo) entorno de 542 nm, 482 nm e 424 nm respectivamente, na Figura 9 estão apresentadas as estruturas químicas dos pigmentos citados.

Figura 9 - Estruturas químicas (a) betanina, (b) betanidina, (c) indicaxantina e (d) ácido betalâmico



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, (2008)

Corantes naturais com a presença de betalaínas, betanina, foram empregados como fotossensibilizadores em CSSC (Oprea *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2008; Sandquist, Mchale, 2011). Deste modo, assim como as antocianinas, as betalaínas apresentam propriedades, além das antioxidantes, de absorção de luz

favoráveis, de acordo com, Zhang *et al.*, (2008) elas “são capazes de complexar íons metálicos e existem na natureza em associação com vários copigmentos que modificam as suas propriedades de absorção de luz”.

A eficiência de dispositivos produzidos com corantes naturais, como retratados, exibem valores muito menores com relação aos produzidos de maneira sintética (Pontes, 2019). Quanto a estabilidade dos corantes naturais utilizados nas CSSC, segundo Pontes (2019) ela é baixa, “o que se torna o principal ponto deletério quando aplicar esses corantes em CSSC, já que há a necessidade da utilização do dispositivo dentro de um longo prazo” (Pontes, 2019). Entretanto, é uma alternativa econômica, já que esses compostos naturais conferem um custo reduzido de produção as células fotovoltaicas, “[...] visto que podem ser facilmente obtidos por processos extrativos convencionais” (Sampaio, 2014);

3.2.3 Eletrólito

O eletrólito é o integrante do dispositivo que contém os íons que realizam o transporte de carga do corante até o contra eletrodo (CE) (Coutinho, 2014). O par redox I^-/I_3^- é um dos mais utilizados. Os íons que estão presentes no eletrólito regeneram o corante que foi oxidado e transportam os elétrons até o CE, por meio do transporte iônico, onde são então regenerados (Coutinho, 2014). Um atributo relevante para a utilização em CSSC, segundo Coutinho (2014) “é que o potencial redox do eletrólito esteja próximo aos níveis energéticos do contra eletrodo e do corante, para que haja uma boa transferência de carga para a regeneração dos componentes”.

Dentre os tipos de eletrólitos tem-se os líquidos, que foram os primeiros a serem empregados nas CSSC (Coutinho, 2014), eletrólitos plastificados, os eletrólito em gel, que segundo Nogueira (2001) são referidos na literatura como um eletrólito “quase-sólido”, entre outros (Nogueira, 2001). Os Eletrólitos líquidos necessitam de uma excelente vedação do dispositivo, para que não ocorra vazamentos, a evaporação do solvente, a passagem de humidade, a entrada de outras impurezas, que possam prejudicar a sua durabilidade e estabilidade (Nogueira, 2001).

Eletrólitos como os em gel (Santana; Andrade JR. *et al.*, 2017) empregados nas CSSC, já mencionados, são uma alternativa para a substituição dos eletrólitos líquidos, visto que podem ser mais resistentes a vazamentos (Nogueira, 2001; Coutinho, 2014) e um desafio da substituição de acordo com Nogueira (2001) é

“manter a eficiência no desempenho obtido com os dispositivos eletroquímicos baseados em junção líquida”.

3.2.4 Cátodo

O cátodo ou contra eletrodo (CE) age em uma CSSC transferindo os elétrons do circuito externo e injetando-os no eletrólito e ocasionando na regeneração do corante oxidado (Tractz *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2017). Um contra eletrodo adequado precisa apresentar algumas características essenciais como: elevada atividade catalítica, alta condutividade elétrica, estabilidade com o eletrólito, ampla área superficial, espessura ideal, elevada refletividade, resistência a corrosão química, e boa juntura ao óxido semicondutor transparente (Dias, 2020; Tractz *et al.*, 2020).

O CE é constituído de maneira concisa por um vidro condutor que possui uma camada transparente de óxido de estanho dopado com flúor (F:SnO₂) e nesta camada é depositado um material com atividade catalítica elevada (DIAS, 2020). Os materiais mais empregados como óxido condutor são o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o óxido de estanho dopado com índio (ITO) (Dias, 2020). Entretanto, “o FTO é mais recomendado, devido sua resistência mais baixa e estabilidade à altas temperaturas, necessária para a sinterização do material” (Dias, 2020).

De acordo com Wu *et al.* (2017), conforme a composição do material os contra eletrodos podem ser feitos de platina, sendo esta a mais empregada, de outros materiais metálicos, de polímeros condutores, compósitos, compostos de metais de transição e materiais de carbono. A platina é mais utilizada na forma do seu sal tetracloroplatinato de potássio(II) (K₂PtCl₄) porém, devido ao custo dos precursores de platina (R\$ 1242,00/g ALDRICH, 2023c), a utilização de outros materiais com custo reduzido como por exemplo o grafite ou alguns metais passam a ser uma alternativa viável, visando sistemas de baixo custo.

3.2.5 Grafite

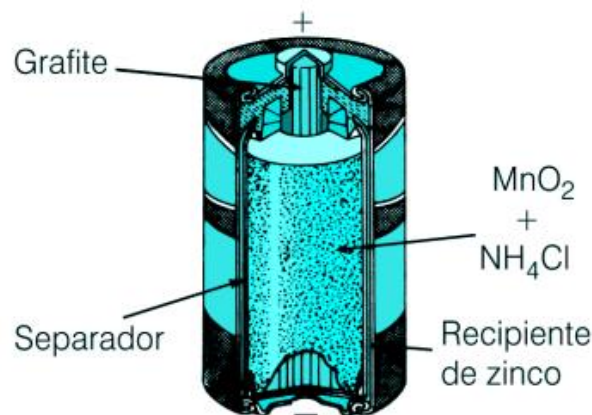
Materiais baseados em carbono podem gerar, armazenar e transportar energia, tornando-se promissores eletrodos na construção de dispositivos eletrônicos, como supercapacitores, células combustíveis, baterias e células solares. Na literatura é relatado o emprego de derivados do carbono na construção de contra eletrodos, como o grafeno (Roy-Mayhew, *et al.* 2012), nanofibras de carbono (Gupta, R *et al.*

2015), nanotubos de carbono (Lee, W. J. *et al.* 2009), entre outros, pois tais materiais são capazes de fornecer condutividade elétrica suficiente para transportar elétrons e são quimicamente inertes no eletrólito utilizado (Shahzad, *et al.*, 2022).

Assim, materiais ricos em carbono, como as pilhas comerciais, que por vezes são descartadas de maneira incorreta, podendo potencializar os problemas ambientais, devido ao vazamento do lixo tóxico contido em seu interior, levando a deposição inadequada de metais, poluindo o solo, as águas subterrâneas (Ribeiro; Santos; Silva, 2022), podem ser reutilizadas na construção de contra eletrodos.

As pilhas secas de Leclanché (Figura 10), apresentam na composição Zinco, uma barra de grafite envolvida por dióxido de manganês (MnO_2) e uma pasta úmida que atua como eletrólito do sistema. Levam o nome do seu inventor George Leclanché e foram inicialmente construídas em 1860. São indicadas em equipamentos que requerem potenciais mais baixos ($\sim 1,5\text{ V}$), como controles remotos e relógios (Bocchi; Ferracin; Biaggio, 2000).

Figura 10 - Pilha de zinco/dióxido de manganês



Fonte: Bocchi; Ferracin; Biaggio (2000)

O descarte incorreto de pilhas é extremamente prejudicial ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos. Estima-se que cerca de 800 milhões de pilhas são descartadas anualmente, de forma incorreta, o que leva a contaminação do solo e dos lençóis freáticos, comprovante a necessidade de reciclagem destes materiais (Sambiental, 2022).

Desta forma, encontrar alternativas para reutilização destes dispositivos, aliado a necessidade de pesquisa e desenvolvimento em energias limpas se faz necessário.

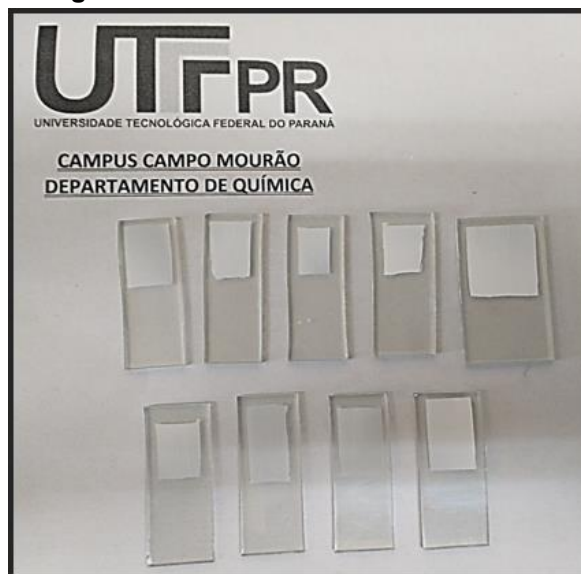
4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DA CÉLULA

4.1.1 Produção dos filmes de TiO₂

Os filmes de TiO₂ foram produzidos através da metodologia descrita por Parussulo (2013). Em um almofariz adicionou-se, 3 g do óxido TiO₂, 0,1 mL de acetil acetona, 1 mL de água destilada, 1 mL de polietileno glicol 200, seguido de maceração por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado 3 mL de água destilada, e 0,1 mL de triton X (emulsificante) com posterior maceração. Após, a pasta formada foi depositada em substrato condutor Óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO) via *Doctor Blading* (espalhamento com bastão de vidro Nogueira, 2001) e calcinados, na mufla, a 450° C por 30 minutos. (Tractz, 2022). Na Figura 11 são demonstrados os eletrodos de TiO₂ pós calcinação.

Figura 11 - Eletrodos de TiO₂ calcinados



Fonte: Autoria própria (2023)

4.1.2 Material fotossensibilizador

Como material fotossensibilizador, utilizou-se o corante extraído de aproximadamente 20 g de beterraba (*Beta Vulgaris Esculenta*) com 104 mL de etanol 70%, seguido de descanso da solução por 24 horas. Posteriormente, filtrou-se os resíduos em papel filtro, vide Figura 12. Na sequência, os filmes de TiO₂ foram impregnados pela solução, por contato direto em um período de 12 horas, como

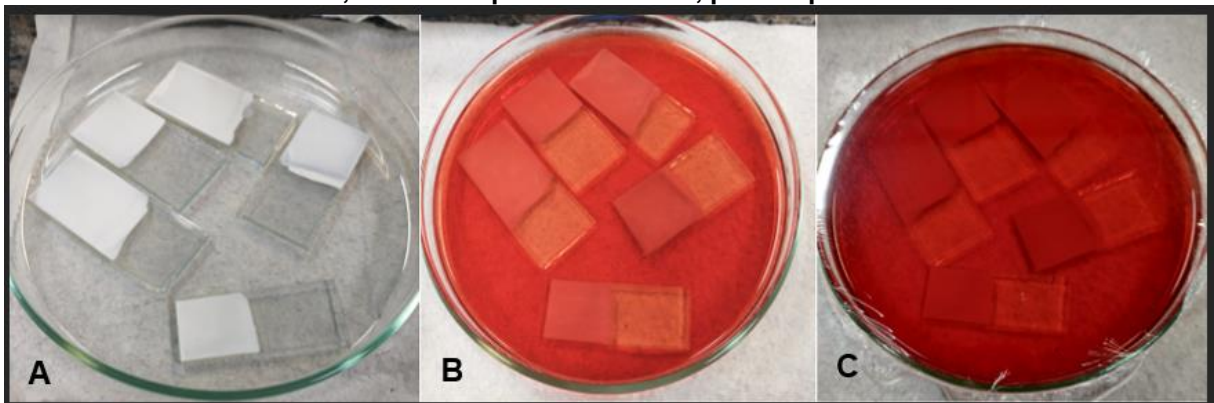
mostrado na Figura 13, formando assim o anodo (Figura 14), do dispositivo (Richhariya, *et al.* 2017).

Figura 12 - Corante extraído da beterraba



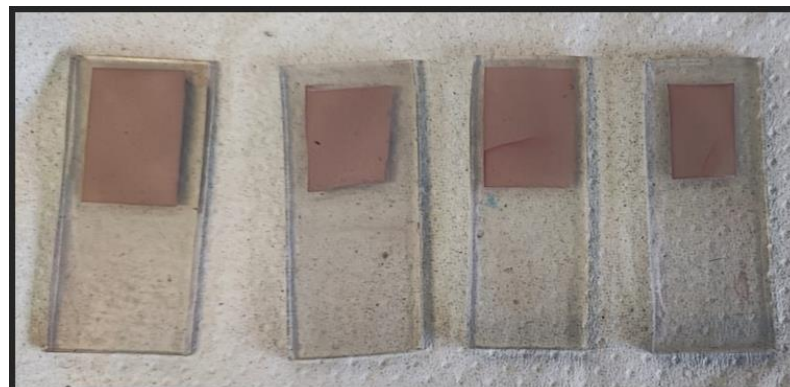
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 13 - Filmes de TiO_2 , (A) antes da adição do corante, (B) filmes imersos no corante (C) filmes imersos, com o recipiente revestido, por um período de 12 horas



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 14 - Eletrodos de TiO_2 sensibilizados com corante extraído da beterraba



Fonte: Autoria própria (2023)

4.1.3 Produção do contra eletrodo

As pilhas foram abertas, para a retirada dos bastões de grafite. Inicialmente, retirou-se a capa metálica com auxílio de um alicate de bico fino. Em seguida, foi retirada a camada de papelão e o invólucro de zinco, com cautela. Após, retirou-se o bastão de grafite (Figura 15), realizando um movimento parafuso. (Prado, 2019).

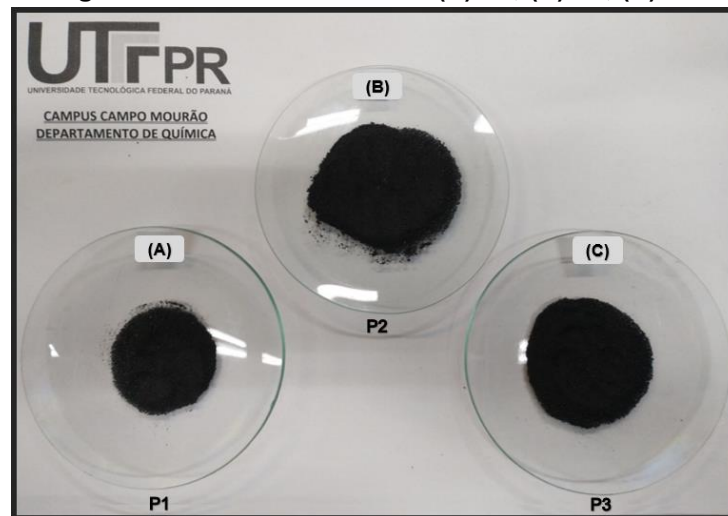
Produziu-se os contra eletrodos com grafite recuperado de pilhas secas descartadas de três marcas diferentes: P1, P2 e P3 (as marcas foram omitidas para preservar a composição do material). Para tal, os materiais foram extraídos, triturados (Figura 16), e utilizados em conjunto com 1mL de dicloro metano para preparação de uma pasta de carbono. O material foi depositado via *Doctor Blading* no substrato condutor FTO e em seguida, levado para uma chapa aquecedora, a 100 °C para evaporação do solvente orgânico e uniformização do filme. Na Figura 17, é mostrado alguns dos contra eletrodos produzidos.

Figura 15 - Bastões de grafite extraídos das pilhas secas exauridas



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 16 - Grafites triturados (A) P1, (B) P2, (C) P3



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 17 - Contra eletrodos produzidos com grafites extraídos das pilhas e depositados sob FTO



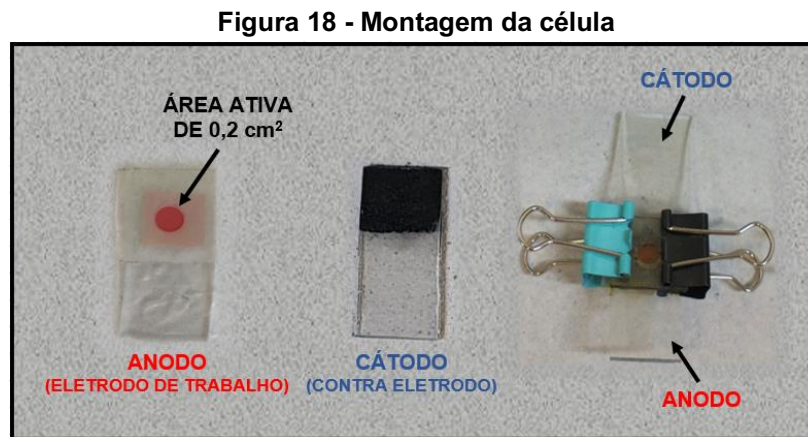
Fonte: Autoria própria (2023)

4.1.4 Eletrólito

Como eletrólito da célula foi utilizado $I_3^-/3I^-$, preparado através dos reagentes: $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de terc-butilpiridina, $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de tetrabutilamônio, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodeto de lítio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de iodo ressublimado, adicionados em metoxipropionitrila (Viomar, *et al.*, 2016).

4.1.5 Montagem das células

As células foram montadas em formato sanduíche do anodo e do cátodo em contato com a solução de eletrólito previamente descrita em uma área ativa de 0,2 cm², conforme a Figura 18.



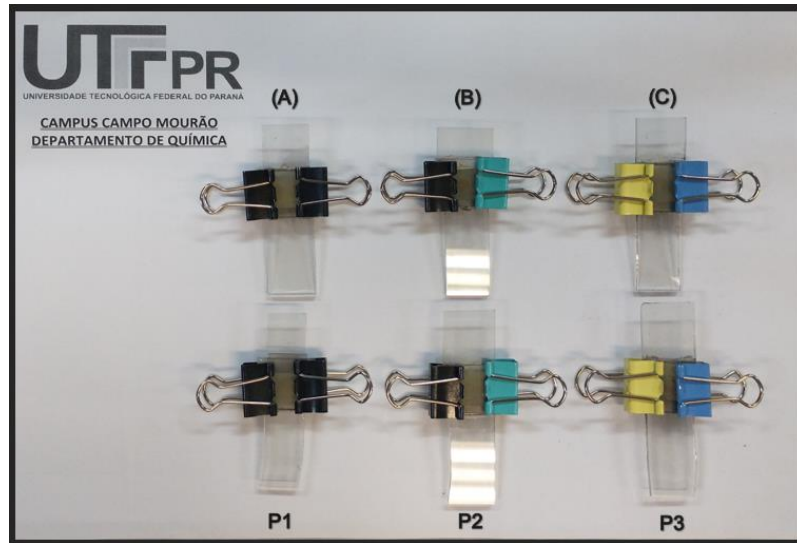
Fonte: Autoria própria (2023)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O corante extraído (Figura 12), foi analisado por Espectroscopia na região do ultra-violeta visível em um Espectrofotômetro UV-VISÍVEL Global Analyser®, modelo GTA-97 disponível na Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão (UTFPR-CM). Realizou-se à análise da morfologia dos grafites extraídos em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) VEGA3 da Tescan®, com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV disponível na Universidade Estadual do Centro Oeste (UNICENTRO). Os grafites extraídos das diferentes pilhas (Figura 16), foram analisados por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento Oxford Instruments®, modelo XMET-7500 disponível também na Universidade Estadual do Centro Oeste.

Após a produção dos fotoanodos, as células foram montadas em duplicata, conforme a Figura 19, com os diferentes contra-eletrodos produzidos como relatado no item 4.1.3 e analisados de acordo com as técnicas posteriormente descritas.

Figura 19 - Dispositivos produzidos e montados com grafite, (A) da pilha P1, (B) da pilha P2 e (C) da pilha P3

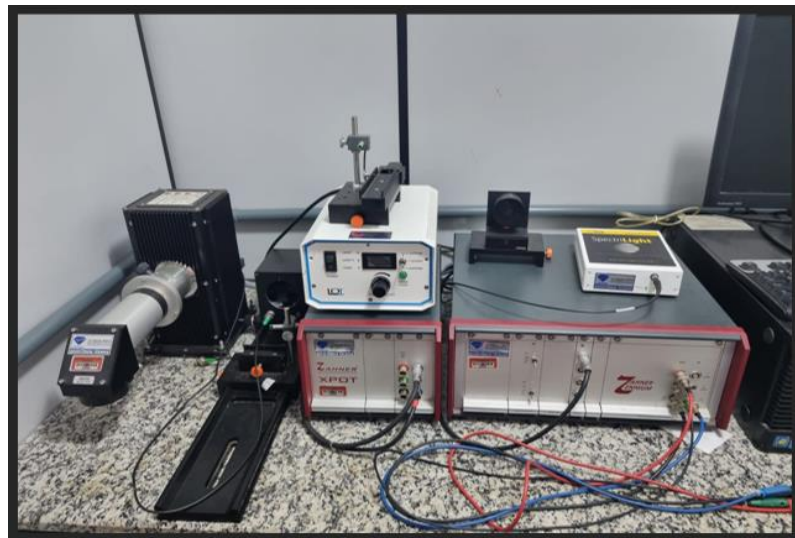


Fonte: Autoria própria (2023)

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato da marca Zhenium Zahner®, com um simulador solar contendo uma lâmpada de Xe (Xenônio) com intensidade luminosa de 100mW cm^{-2} , disponível na Universidade Estadual do Centro Oeste, conforme Figura 20.

Figura 20 - Potenciostato Zennium Zhaner padrão para medidas fotovoltaicas com simulador solar



Fonte: Autoria própria (2023)

O potenciostato é um dispositivo eletroquímico que permite o estudo preciso dos potenciais de eletrodo, monitorando tanto potencial e corrente, quanto as suas

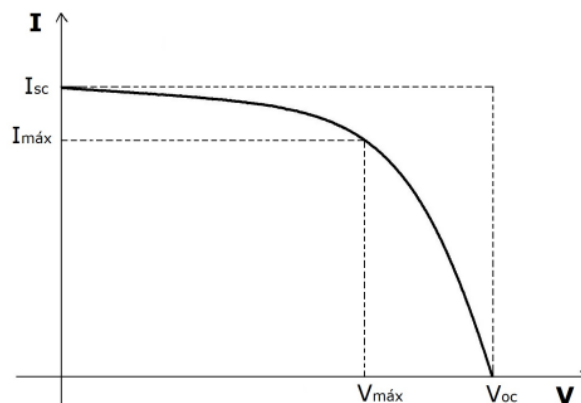
variáveis, como a capacitância (Gruber; Pardini; Viertler, 1991). Primeiramente, o potencial dos dispositivos foi monitorado em função do tempo, utilizando curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) por um período de 300 segundos. Em seguida, as células foram analisadas por medidas de fotocroamperometria, que possibilitam a determinação da corrente do dispositivo em função do tempo. Para tanto, a mesma foi monitorada por 180 segundos com inserção/ interrupção de luz a cada 60 segundos. Mais adiante, utilizou-se das curvas j - E para realizar o cálculo da eficiência de foto conversão (η), conforme mostrado e explicado seguidamente, para cada dispositivo (Tractz, 2022).

4.3.1 Curvas de corrente-potencial/tensão

São várias as técnicas de caracterização das células fotovoltaicas, e a mais utilizada é a obtenção de curvas de corrente-potencial/tensão (I-V). Com base nestas curvas é possível obter diversas informações acerca do funcionamento das células, tais como a eficiência geral de um dispositivo fotovoltaico (η), que corresponde a eficiência de conversão de fótons em elétrons (Coutinho, 2014), a corrente de curto-circuito (I_{sc}) a tensão de circuito aberto (V_{oc}) e o fator de preenchimento, *fill factor*, (FF) levando em consideração a intensidade da luz ($I_s = 100 \text{ mW cm}^{-2}$) (Coutinho, 2014; Soares, 2019).

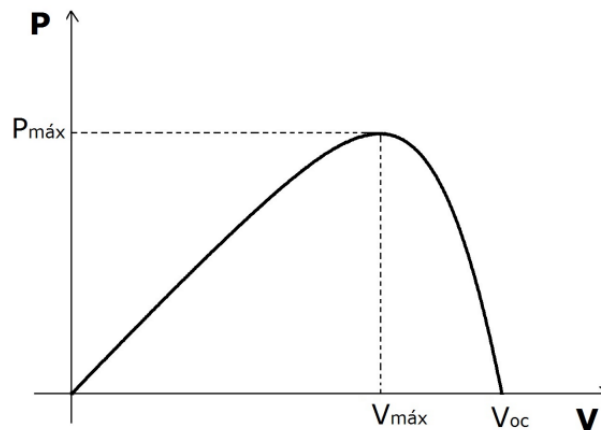
Na Figura 21 tem-se a representação de uma curva I-V, indicando alguns dos parâmetros citados e também a tensão máxima ($V_{m\acute{a}x}$) e a corrente máxima ($I_{m\acute{a}x}$), sendo a tensão e corrente equivalentes à máxima potência que o dispositivo pode oferecer ($P_{m\acute{a}x}$), como pode ser visto na Figura 22 (Coutinho, 2014).

Figura 21 - Curva I-V representada e alguns parâmetros



Fonte: Coutinho (2014)

Figura 22 - Potência gerada no dispositivo solar em função de sua tensão, representação

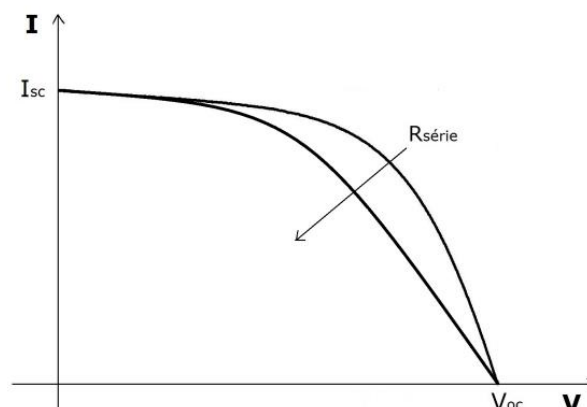


Fonte: Coutinho (2014)

$$FF = \frac{V_{máx} \cdot I_{máx}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad \text{Equação 1}$$

Conforme (Equação 1) mais próxima de 1 for esta razão, mais eficiente será a célula voltaica, pois o FF está relacionado à eficiência de célula (Coutinho, 2014), como mostrado na Equação 2. Na figura 23 é explicitada a diminuição do FF , por uma das principais causas de sua diminuição que é devido ao aumento das resistências em série ($R_{série}$) presentes em um dispositivo solar (Coutinho, 2014; Soares,2019).

Figura 23 - Diminuição do FF quando são aumentadas as resistências em série em dispositivo solar, representação



Fonte: Coutinho (2014)

A partir de parâmetros compreendidos na curva I-V pode ser alcançada a eficiência de conversão de fótons em elétrons, por meio da razão entre a potência

máxima gerada pelo dispositivo e a potência de luz incidente (P_{inc}), como mostrado na relação subsequente (Coutinho, 2014),

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{inc}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{inc}} \quad \text{Equação 2}$$

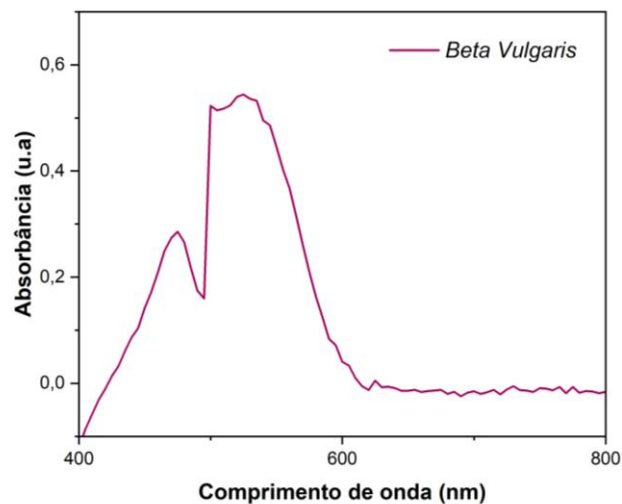
em que FF é o fator de preenchimento, V_{oc} a tensão de circuito aberto, J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, em A/cm^2 , obtida pela razão entre a tensão de curto-circuito (I_{sc}) e a área ativa do dispositivo solar. P_{inc} é a potência da luz incidente sobre a célula, em W/cm^2 (Coutinho, 2014). Coutinho (2014) esclarece que “A P_{inc} é definida como sendo igual a 100 mW/cm^2 , de acordo com o espectro de referência terrestre global, AM1.5G. Assim, é necessário calibrar o simulador solar utilizado a fim de obter este valor em todas as medidas”.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DO FOTOSSENSIBILIZADOR

O espectro na região do ultra-violeta visível do fotossensibilizador extraído da beterraba, encontra-se na Figura 24.

Figura 24 - Espectro na região do Uv-Vis para o corante extraído da beterraba



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 24, é observada, uma região de absorção na faixa de 400 nm a 600 nm para o corante analisado, característico da região visível. Como o sol emite radiação eletromagnética predominantemente na faixa do visível, tal corante mostra-se efetivo para a aplicação em uma célula solar sensibilizada por corante. Além do mais, nota-se também um primeiro pico com uma absorção na faixa de 475 nm, que pode ser devido a presença das betaxantinas, já que conforme Zhang *et al.* (2008) apresenta uma $\lambda \sim 480$ nm. É visto também um pico maior com absorção por volta de 525 nm o que indica a evidência da presença de betacianinas e em especial a betanina (Figura 9 (a)) que como já abordado a cima “é o pigmento principal da beterraba vermelha” (Oprea *et al.*, 2012), e que tem uma absorvabilidade máxima em aproximadamente 535 nm (Zhang *et al.*, 2008).

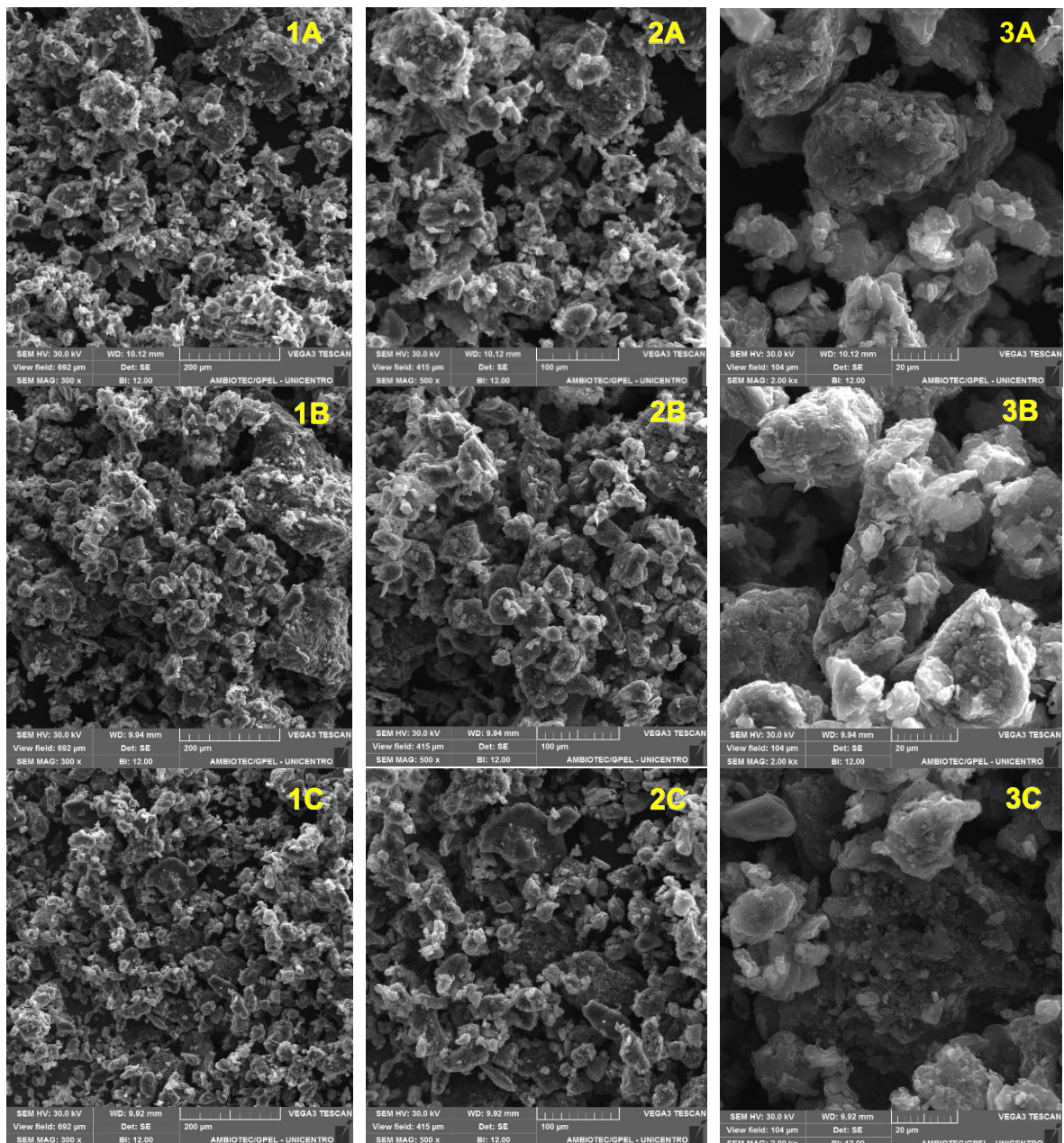
Verifica-se ainda, que o corante extraído da beterraba não apresenta absorção em regiões do infra-vermelho (~acima de 800nm), e que os metabolitos secundários presentes na composição da *Beta Vulgaris Esculenta* não possuem grupos coordenantes tão eficientes, como o $-H_2PO_3$, $-SO_3H$, entre outros, que limita o mecanismo de conversão energética do sistema. Por isso, o uso de corantes naturais

acaba sendo buscado na compreensão das interfaces do sistema e não na sua comercialização em larga escala, devido a eficiência limitada na conversão energética (Almeida, 2021; Filho, 2013; Laura, 2017; Sampaio, 2014).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA/COMPOSIÇÃO DOS GRAFITES

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias eletrônicas para as amostras de grafite maceradas.

Figura 25 - Micrografias de MEV para os grafites extraídos das pilhas P1 (1A, 2A, 3A), P2 (1B, 2B, 3B) e P3 (1C, 2C, 3C) com ampliação de 300, 500, 2000 vezes respectivamente



Fonte: Autoria própria (2023)

Verifica-se na Figura 25, que todos os grafites apresentaram morfologias não definidas. Tal característica pode estar relacionada com o processo de maceração das amostras, realizadas com o auxílio de um almofariz e pistilo. Nota-se também um elevado número de aglomerados em todas as amostras, que podem dificultar o processo de regeneração eletrônica, devido a fabricação de um filme não uniforme, como também observado por Venkatesan *et al.* (2022).

Metodologias para redução do tamanho, como exemplo o uso do moinho de bolas, podem ocasionar em uma diminuição efetiva do diâmetro das partículas, influenciando a distribuição do grafite na superfície do FTO (Malevu, 2021). Deposições de contra eletrodo por vias eletroquímicas também podem corrigir a não uniformidade do filme, todavia não foram analisados neste trabalho (Venkatesan *et al.*, 2022).

Não somente a distribuição do grafite no contra eletrodo, mas também a composição dos mesmos exercem influência no comportamento dos dispositivos eletroquímicos produzidos. Devido à tal característica, a determinação da composição das amostras de grafite foi realizada por FRX e encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição dos grafites analisada por Fluorescência de raios X

Pilhas (Marca)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Ti (%)	Zr (%)	C (%)
P1	1,37	1,40	0,04	0,45	0,10	0,06	0,02	96,56
P2	3,52	1,68	0,01	1,67	0,02	0,12	0,03	92,95
P3	3,13	1,02	0,03	0,87	0,02	0,10	0,02	94,81

Fonte: Autoria própria (2023)

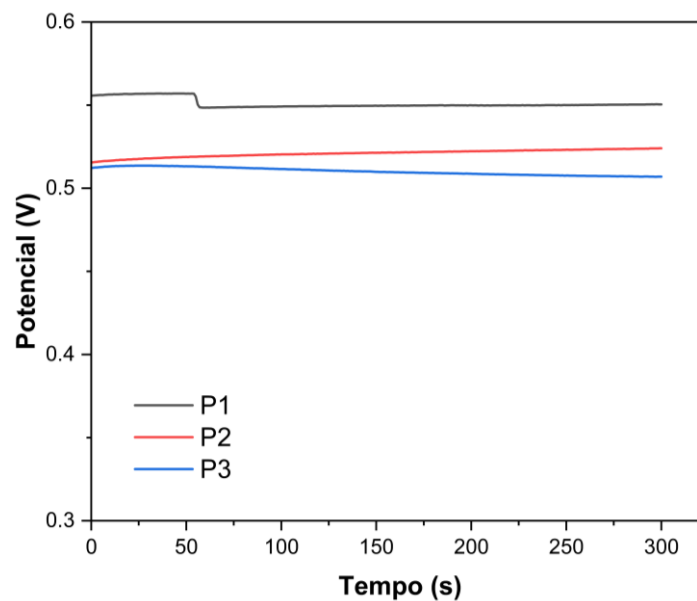
Na Tabela 1 é possível verificar que os grafites extraídos das pilhas apresentam na composição pequenas quantidades de metais, como manganês (Mn), ferro (Fe), níquel (Ni), zinco (Zn), chumbo (Pb), titânio (Ti) e zircônio (Zr). Com relação a quantidade destes metais, verifica-se que os grafites extraídos das pilhas P2 e P3 apresentam porcentagens similares para todos os metais, com baixo teor de Pb (~0,02 %). Já a pilha P1, destaca-se por apresentar quantidades de manganês reduzidas em comparação as demais, todavia com quantidades superiores de Chumbo (~0,10 %). Tais metais, devem produzir contra eletrodos com capacidade de transporte de carga diferentes. Para avaliar a capacidade de transporte eletrônico dos contra eletrodos

produzidos com os grafites, os sistemas fotovoltaicos foram montados e analisados por técnicas eletroquímicas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO DISPOSITIVO PRODUZIDO

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) para os sistemas fotovoltaicos desenvolvidos.

Figura 26 - Medida de potencial de circuito aberto (E_{ca}) (V) em função do tempo (t) (s) para as células solares com contra eletrodos produzidos com grafites extraídos das pilhas, P1, P2 e P3, analisados sob iluminação de 100 mWcm^{-2}

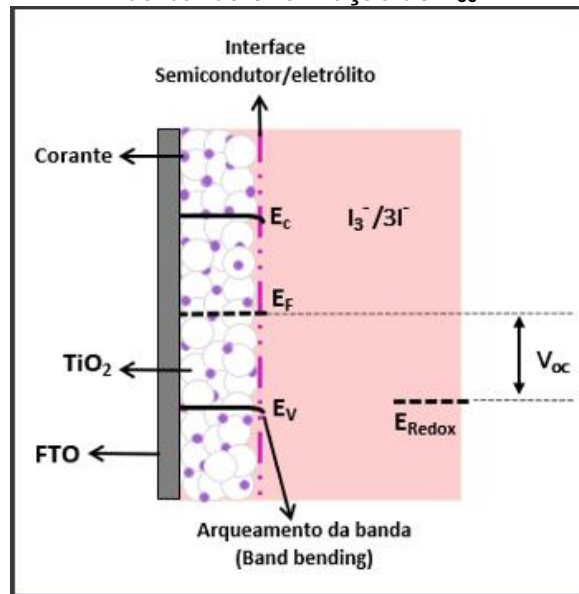


Fonte: Autoria própria (2023)

O potencial de circuito aberto de um sistema fotovoltaico sensibilizado por corante é determinado pela formação de uma dupla camada elétrica (DCE) na interface semicondutor/eletrólito. Ao entrar em contato com os íons $I_3^-/3I^-$, o eletrodo de TiO_2 forma na sua interface uma acumulação de cargas que ocasiona em uma diferença de potencial que é monitorado em função do tempo. Essas diferenças são verificadas nas curvas da Figura 26 e ocorrem devido ao tempo necessário para estabilizar a DCE. (Bockris; Reddy; Aldeco, 2002).

Como demonstrado por Gratzel *et. al* (2001), energeticamente o potencial de circuito aberto é determinado pela diferença do Nível de Fermi (E_F) do óxido semicondutor com o Potencial redox (E_{redox}) do Eletrólito, como mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Visão esquemática do TiO_2 , interface corante/eletrólito com a energia de curvatura da banda e formação de V_{oc}

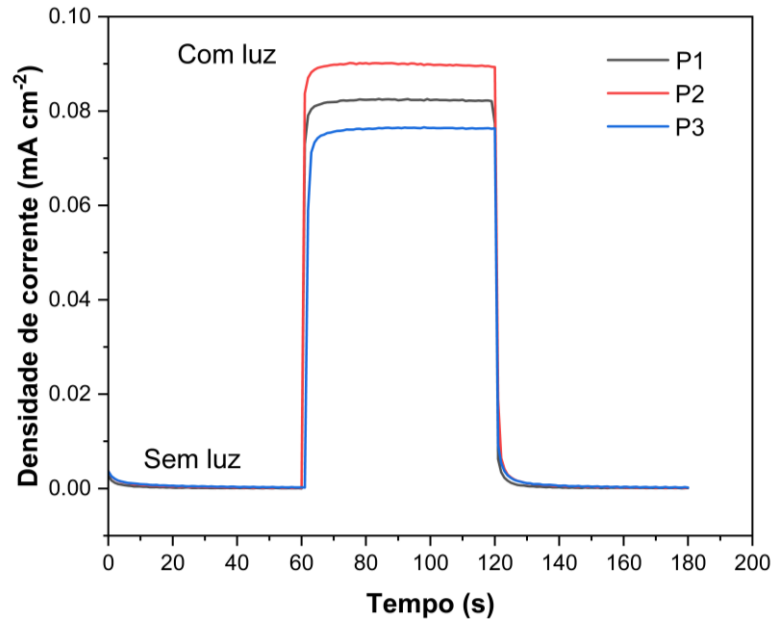


Fonte: Autoria própria, adaptado de Tractz *et al.* (2021)

Em complemento, o E_{redox} é influenciado pela composição do contra eletrodo, que pode o deslocar para valores mais positivos ou negativos influenciando o E (potencial) da célula. Na Figura 26, são verificados os potenciais pós estabilização equivalentes a 0,55 V, 0,52 V e 0,51 V para os contra eletrodos das pilhas P1, P2 e P3 respectivamente. Baseando-se nesses valores, pode-se afirmar que as altas quantidades de Pb (~0,10 %) presentes no grafite extraído da pilha P1 deslocam o E_{redox} do eletrólito para valores mais positivos, que ocasiona em um maior E_{ca} (Wu *et al.*, 2017).

Esses valores influenciam na eficiência de fotoconversão do dispositivo em conjunto com a corrente da célula, que foi analisada por curvas fotocronoamperométricas, mostradas na Figura 28.

Figura 28 - Curvas foto-cronoamperométricas para as células solares produzidas com os contra eletrodos das pilhas



Fonte: Autoria própria (2023)

Nota-se na Figura 28 que todos os sistemas produzidos foram fotossensíveis, pois os mesmos não apresentaram densidade de corrente (j) no escuro e quando a luz foi inserida, houve um aumento instantâneo de seus valores de corrente. Verifica-se também, que o sistema fotovoltaico produzido com o grafite da P2 apresentou valores de j superiores as demais ($j \sim 0,09 \text{ mA cm}^{-2}$), mostrando-se mais eficiente no processo de conversão de energia. Tal comportamento, sugere-se estar relacionado com a alta quantidade de ferro ($\sim 1,68 \%$) e manganês ($\sim 3,52 \%$) presente na composição e porcentagens de chumbo reduzidas ($\sim 0,02 \%$) (Wu *et al.*, 2017), conforme verificado na Tabela 1, que deve potencializar o processo fotocatalítico no contra eletrodo.

Como tanto o potencial, quanto a corrente influenciam a eficiência de fotoconversão da célula, Na Figura 29 são apresentadas as curvas j - E para as células produzidas e na Tabela 2 tem-se os parâmetros fotoeletroquímicos com posterior cálculo da η , conforme a Equação 2.

Figura 29 - Densidade de corrente (mA cm^{-2}) por potencial (V) para os sistemas analisados

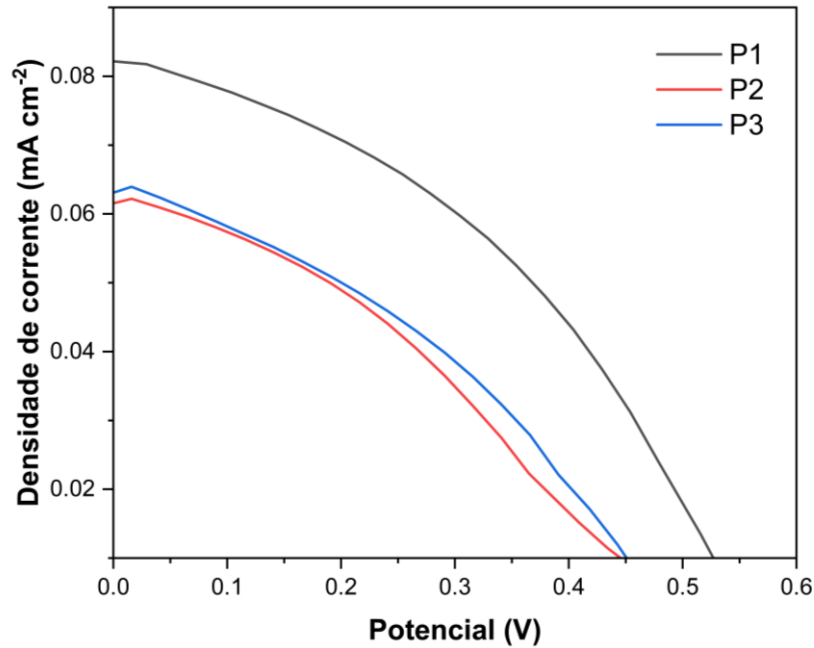


Tabela 2 - Parametros fotoeletroquímicos dos dispositivos produzidos com contra eletrodos de grafite extraído das pilhas P1, P2 e P3

Pilhas (Marca)	j (mA cm^{-2})	E (V)	FF	η (%)
P1	$0,085 \pm 0,003$	$0,552 \pm 0,004$	$0,396 \pm 0,012$	$1,429 \times 10^{-2} \pm 0,004$
P2	$0,078 \pm 0,016$	$0,558 \pm 0,032$	$0,367 \pm 0,074$	$1,616 \times 10^{-2} \pm 0,005$
P3	$0,073 \pm 0,003$	$0,505 \pm 0,008$	$0,381 \pm 0,009$	$1,409 \times 10^{-2} \pm 0,001$

Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com a Figura 29 e a Tabela 2, foi possível observar que o sistema que apresentou melhor eficiência ($\eta = 1,616 \times 10^{-2} \pm 0,005$) foi produzido com grafite extraído da pilha P2, em concordância com os resultados obtidos na Figura 28, devido as altas quantidades de Fe, Mn e Zn e baixa concentração de Pb.

Esses baixos valores de η para todos os sistemas já eram esperados, tendo em vista que foi utilizado um corante natural que apresenta limitações no processo de absorção de energia (Figura 24) e pela ausência de grupos cromóforos, auxocromos e coordenantes não eficientes. Os trabalhos da literatura, produzidos com corantes naturais dificilmente apresentam valores de η superiores a 0,5% (Almeida, 2021; Filho, 2013; Laura, 2017; Sampaio, 2014).

Alguns meios para potencializar o processo de conversão de carga seriam, a utilização de corantes derivados de rutênio, que como já relatado são muito mais eficientes no processo de absorção de luz e também modificações no contra eletrodo. Como mostrado no trabalho de Lima *et al.*, (2022), a inserção de óxidos semicondutores nos contra eletrodos, como o exemplo o Nióbio, são capazes de melhorar tanto o FF quando a J da célula, conduzindo a uma potencialização na eficiência do sistema. Todavia, a utilização de grafite extraído de pilhas se mostra como uma boa alternativa, na busca e desenvolvimento de eletrodos de baixo custo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Contra eletrodos produzidos com grafite extraídos de pilhas secas exauridas foram eficientemente produzidos e aplicados como cátodo em uma célula solar sensibilizada por corante. A caracterização do corante via espectroscopia no UV-Vis mostrou uma região de absorção de 400-600 nm característico da região visível. A caracterização morfológica dos grafites macerados mostrou a existência de aglomerados semelhantes sem morfologia definida. Já na composição dos mesmos, foi verificada a existência de pequenas quantidades de metais, como mangânes, ferro, níquel, zinco, chumbo, titânio e zircônio.

Após a montagem e caracterização dos dispositivos, a técnica de potencial de circuito aberto sugeriu a capacidade de alguns metais de deslocarem o E_{redox} do eletrólito para valores mais positivos ou negativos. Já a técnica de fotocronoamperometria provou que todos os sistemas fotovoltaicos desenvolvidos foram fotossensíveis, devido à ausência/existência de uma corrente elétrica quando a luz foi inserida/interrompida. Com relação as curvas j-V, verificou-se que o dispositivo produzido com o contra eletrodo extraído da pilha P2 apresentou uma eficiência de foto-conversão mais significativa quando comparada as demais, com parâmetros fotovoltaicos de: j (mA cm^{-2}) = $0,078 \pm 0,0160$ mA cm^{-2} , $E(\text{V}) = 0,558 \pm 0,032$ V, $FF = 0,367 \pm 0,074$ e η (%) = $1,616 \times 10^{-2} \pm 0,005$ %.

REFERÊNCIAS

- ALDRICH.S. (Sigma-Aldrich). **Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/323411?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage>. Acesso em: 15 nov. 2023a.
- ALDRICH.S. (Sigma-Aldrich). **N749 Black Dye**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/n749?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=n749&type=product>. Acesso em: 15 nov. 2023b.
- ALDRICH.S. (Sigma-Aldrich). **Tetracloroplatinato de potássio(II)** <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/719?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=719&type=product>. Acesso em: 15 nov. 2023c.
- ALMEIDA, A. S. L. **Desenvolvimento de célula solar sensibilizada com corante natural de pinhão-roxo (*Jatropha gossypifolia* L.) com aplicação de eletrólito gel polimérico à base de xantana**, 2021. Trabalho de conclusão de curso (Curso Técnico em Química) - Escola Técnica Estadual ETEC Irmã Agostina (Jardim Satélite - São Paulo), São Paulo, 2021.
- AVILA E.; SAUAIA R.; KOLOSZUK, R. Energia solar como ferramenta e transformação social no Brasil. **Saneamento Ambiental**, n.197, p. 55-57, mai. 2021. Disponível em: <https://www.sambiental.com.br/revista/197/>. Acesso em: 23. jun. 2023.
- AYOUB, J. P. **Análise da Eficiência de Diferentes Corantes Naturais em Células Solares**. 2020. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Programa De Pós-Graduação Em Bioenergia Área De Biocombustíveis E Energias Renováveis. Guarapuava – PR, Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2023.
- BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciência. Culto.**, São Paulo, v. 3, pág. 20-29, setembro de 2008. Disponível em <http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252008000300010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 05 de nov. de 2023.
- BOCCHI, N., FERRACIN, L. C., BIAGGIO, S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 3, p. 3-9, mai. 2000. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc11/v11a01.pdf>. Acesso em: 23
- BOCKRIS, J.O.; REDDY. A. K. N.; ALDECO, M. G. H.; **Modern electrochemistry 2A: Fundamentals of Electroics**. New York: Kluwer, 2002, p.
- BORGES, K. A. **Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica de TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. 104 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. Disponível em: DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.89>. Acesso em: 03 dez. 2023.
- CARVALHO, E. F. A; CALVETE, M. J.F. Energia Solar: Um passado, um presente...um futuro auspicioso. **Revista Virtual de Química**, v. 2, n. 3, p. 192-203, dez. 2010. Disponível em: <https://s3.sa-east->

1.amazonaws.com/static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v2n3a04.pdf. Acesso em: 11 nov. 2023.

CESA, M. **Membrana de Nanocelulose Bacteriana/Grafite para Aplicação como Membrana de Troca de Prótons em Células a Combustível Microbianas**. 2022. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2022.

CHRIST, I. S. **Construção de Células Solares Sensibilizadas Por Corantes Natural e Sintético**. TCC (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Curso de Química, Santa Catarina, 2021.

COUTINHO, N. F. **Células solares sensibilizadas por corantes**. Dissertação (Mestrado em física), Programa de Pós-Graduação em física, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 2014.

D'ALMEIDA, A. L. **Indústria do petróleo no brasil e no mundo**. São Paulo: Blucher, 2015. E-book. ISBN 9788521208884. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521208884/>. Acesso em: 06 nov. 2023.

DIAS, B. V. **Produção e Caracterização de Células Solares Sensibilizadas Por Corante: FTO/TiO₂/CeO₂ e FTO/TiO₂/ZrO₂**. Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em ampla associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-Química, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Matriz Energética e Elétrica**. 2023. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em: 15 jun. 2023.

FAUS, F. **A conquista das virtudes**. São Paulo: Cultor de livros 2020.

FILHO, J. M. C. S. **Técnicas Espectroscópicas para Caracterizações de Células solares de Corantes Naturais**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Programa de Pós-Graduação em Física instituto de física, Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, 2013.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energias renováveis: um futuro sustentável. **REVISTA USP**, São Paulo, n. 72, p. 6-15, dez/fev.2006-2007.

GÓMEZ, J.M. R., CARLESSO, F.; VIEIRA, L.E. A irradiância solar: conceitos básicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 40, n. 3, p. e3312, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbef/a/DfZGpdWH53yHvvj9kwjMqqt/?format=html#>. Acesso em: 13 abr. 2023.

GONÇALVES, L. C. P. et al. Betaláínas: Das cores das beterrabas à fluorescência das flores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 292-309, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150015>. Acessado em: 24 nov. 2023.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**. v. 41, p. 338 - 344, 15 nov. 2001. Disponível em: https://ese.nju.edu.cn/_upload/article/files/1a/d6/bd70f7454528b852ea0fd22758b6/c2301498-0fed-4189-b79e-e48f0bae807f.pdf. Acessado em: 24 nov. 2023.

GRUBER, J. PARDINI, V. L. VIERTLER H. Construção de um potenciostato/galvanostato de baixo custo para eletrossíntese. **Química Nova**. v. 15, n. 1 p. 83-85, 1992.

GUIMARÃES, R.R. **Influência das Interfaces TiO₂/Corante, TiO₂/Eletrólito e Rutilo/Anatase sobre a Eficiência de Fotoconversão das Células de Gratzel**. Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

GUPTA, R *et al.* Novel Cu–carbon nanofiber composites for the counter electrodes of dye-sensitized solar cells. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 5, p. 668-680, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.3279>. Acesso em: 22. jun. 2023.

HAGFELDT, A. *et al.* Células solares sensibilizadas por corante. **Revisões químicas**, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900356p>. Acesso em: 12. nov. 2023.

HINRICH, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e meio ambiente**. São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2014. E-book. ISBN 9788522116881. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788522116881/>. Acesso em: 10 dez. 2023.

IEA (*International Energy Agency*). **Renováveis**. 11. Jun 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/renewables>. Acesso em: 25 nov. 2023.

INATOMI, T. A. H., & UDAETA, M. E. M. **Análise dos Impactos Ambientais na produção de Energia dentro do Planejamento Integrado De Recursos**. Departamento de Engenharia de Construção Civil- Escola Politécnica- Universidade de São Paulo, v. 1, n. 1, p. 14, 2012.

IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*). **Relatório Especial: Relatório Especial Sobre Mudanças Climáticas e Terras**. 2019. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/srccl/chapter/summary-for-policymakers/800-2/>. Acesso em: 02 dez. 2023.

JAIN, G. GOULD, K. S. Are betalain pigments the functional homologues of anthocyanins in plants?. **Environmental and Experimental Botany**. v.119, p. 48-53, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.06.002> Acesso em: 24 nov. 2023.

LAURA. G. A. **Pasta de TiO₂ para uso em Células Solares Fotovoltaicas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017

LEE, W. J. *et al.* Efficient dye-sensitized solar cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. **ACS applied materials & interfaces**. v. 1, n. 6, p. 1145-1149, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am800249k>. Acesso em: 22. jun. 2023.

LIMA, A. A. Electrochemical investigation of PEDOT:PSS and Nb₂O₅ composites as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Optical Materials**. v. 132, p.

112763, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112763>. Acesso em: 25 nov. 2023.

LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A. **Dye-sensitized solar cells**: a successful combination of materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 6, p. 898–901, nov. 2003.

MALEVU, T.D. Ball Milling synthesis and characterization of highly crystalline TiO₂-ZnO hybrids for photovoltaic applications. **Physica B: Condensed Matter**. v. 621, p. 413291, 15 nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413291>. Acesso em: 17 nov. 2023.

MARIANO, J. D'A.; JUNIOR, J. U. **Energia solar fotovoltaica**: princípios fundamentais. Ponta Grossa - PR: Atena, 2022, p. 8. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia ISBN 978-65-258-0075-2. Disponível em: <https://doi.org/10.22533/at.ed.752221803>. Acesso em: 11 dez. 2023.

MATHEW, S.*et al.* Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 242-247, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>. Acesso: 22. jun. 2023.

MOREIRA, J. R. S. **Energias Renováveis, Geração Distribuída e Eficiência Energética**. 2. ed. Rio de Janeiro - RJ: Grupo GEN, 2021. E-book. ISBN 9788521636816. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521636816/>. Acesso em: 19 nov. 2023.

NOGUEIRA, F. A. **Células Solares Se “Grätzel” Com Eletrólito Polimérico**. 2001. Tese de Doutorado – Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2001.

NREL. **Best Research-Cell Efficiency Chart**. 2023. Disponível em: <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>. Acesso em: 19 nov. 2023.

OLIVEIRA, F. B. As disfunções sociais do Programa Nacional do Alcool em decorrência da excessiva ênfase na cana-de-açúcar. **Escola Brasileira de Administração Pública da FGV**. n. 15, p.5, 1982.

OPREA, C. I et al. A combined experimental and theoretical study of natural betalain pigments used in dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 240, p. 5-13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.003>. Acesso em

PARUSSULO, A. L. A. **Conceitos supramoleculares e morfologia interfacial em células solares de TiO₂**. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-09052013-083741/en.php>. Acesso em: 23. jun. 2023.

PEREIRA, E. B. *et al.* **Atlas brasileiro de energia solar**. 2.ed. São José dos Campos: INPE, 2017, p. 15. Disponível em: [\(EBOOK\)](http://doi.org/10.34024/97885170008980p.:il). Acesso em: 11 dez. 2023.

PICCHI, L. **Política externa brasileira e energias renováveis: análise da agenda de cooperação internacional no setor energético de 1990 a 2018**. 2019. 116f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Relações Internacionais - PPGRI), Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2019 p.58, 63.

PONTES, F. B. **Células solares de TiO₂ sensibilizadas por corantes amazônicos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus -AM,2019. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/8052>. Acesso em: 14 jun. 2023.

PRADO, J. P. **Síntese do grafeno a partir do grafite de pilhas exauridas**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

RAULINO, I. **Demanda de energia na indústria catarinense: impactos da crise do petróleo sobre a matriz energética da indústria catarinense**. 1997. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Geografia - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997 p.1.

RIBEIRO, J. G. R.; SANTOS, M. F.; SILVA, N. C. **O Impacto causado ao meio ambiente pelo descarte incorreto de pilhas e baterias**. 2022. Disponível em: <https://repositorio.animaeducacao.com.br/handle/ANIMA/24687>. Acesso em: 03 dez. 2023.

RICHHARIYA, G. *et al.* Natural dyes for dye sensitized solar cell: **A review**. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 69, p. 705-718, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>. Acesso em: 22. jun. 2023.

ROY-MAYHEW, J. D. *et al.* Functionalized graphene sheets as a versatile replacement for platinum in dye-sensitized solar cells. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 5, p. 2794-2800, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am300451b>. Acesso em: 22. jun. 2023.

SAMBIENTAL (Saneamento Ambiental). **Mais de 207 t de pilas e baterias recicladas**. 11 jul. 2022. Disponível em: <https://www.sambiental.com.br/noticias/mais-de-207-t-de-pilhas-e-baterias-recicladas#:~:text=Segundo%20a%20Associa%C3%A7%C3%A3o%20Brasileira%20da,s%C3%A3o%20descartados%20de%20forma%20correta>. Acesso em: 17 jun.2023.

SAMPAIO, S. G. **Estudo e Caracterização de Novos Corantes Naturais Para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas**.2014. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2014.

SANDQUIST, C. MCHALE, J. L. Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 221,

p.90-97. 2011. Disponível em: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Acesso em: 24 nov. 2023

SANTANA ANDRADE JR, M. A. et al. Eletrólitos em gel com talco modificado com poliamidopiridina dendron para células solares sensibilizadas por corante. **Materiais Aplicados e Interfaces ACS**, v. 24, pág. 20454-20466, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00897>. Acesso em: 03 dez. 2023.

SANTOS, F. M. **A influência das políticas energéticas para a segurança: um estudo comparado entre Brasil e China (2000-2013)**. 2015. 108f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Relações Internacionais – PPGR, Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2015, p.28-29.

SANTOS, M. M.; MATAI, P. H. L. S.; MESSIAS, L. S. Combustão e Combustíveis. In: MOREIRA, J. R. S. M. (Org). **Energias Renováveis, Geração Distribuída e Eficiência Energética**. 2. ed. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2021. E-book. ISBN 9788521636816. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521636816/>. Acesso em: 19 nov. 2023.

SHAHZAD, N. *et al.* Counter electrode materials based on carbon nanotubes for dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112196, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112196>. Acesso: 22. jun. 2023.

SHIKIDA, P. F. A. Política de crédito e evolução da agroindústria canavieira do Brasil durante o PROÁLCOOL. **Tempo da Ciência-Revista de Ciências Sociais e Humanas**, v. 2, pág. 43-61, 1994.

SILVA, D.V. *et al.* Síntese de nanoestruturas de grafeno por esfoliação química de grafite para aplicação em eletrodos de supercapacitores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 65-66., 6-9 de junho, 2022, Águas de Lindóia, SP. **Anais...** São Paulo, SP: Associação Brasileira de Cerâmica - ABCERAM, 2022. p. 559-570. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/33709>. Acesso em: 02 dez. 2023.

SINGH, E.; NALWA, H. S. **Graphene-based dye-sensitized solar cells: A review**. **Science of Advanced Materials**, v. 7, n. 10, p. 1863–1912, 2015.

SOARES, L. L. **Contra Eletrodos de Sulfetos Metálicos Aplicados a Células Solares Sensibilizadas por Pontos Quânticos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 2019.

TRACTZ, G. T.; *et al.* Células solares sensibilizadas por corante (CSSC): Perspectivas, Materiais, Funcionamento e Técnicas de Caracterização. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 3, p. 748-774, mai. 2020. Disponível: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v12n3a18.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2023.

TRACTZ, G. T.; *et al.* Estudo de Células Solares Híbridas de TiO₂ com Corantes Naturais. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 1074-1086, ago. 2018.

Disponível: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180075>. Acesso em: 15 nov. 2023.

TRACTZ, G. T.; *et al.* Nb₂O₅ synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. **Solar Energy**. v. 216, p.1-6. Jan. 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.029>Acesso em: 19 nov. 2023

TRACTZ, G. T. **Uso De Corantes Naturais Em Células Solares De TiO₂**. 2019. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Programa De Pós-Graduação Em Bioenergia Área De Biocombustíveis E Energias Renováveis. Guarapuava – PR Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2023.

TRACTZ, G. T. **Óxidos de TiO₂ dopados com Nb**: Síntese e aplicação em células fotovoltaicas de terceira geração. 2022. 125 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava – PR, 2022. Disponível em:<http://tede.unicentro.br:8080/jspui/handle/jspui/1907>.

TRIBUNAL DE CONTAS DA UNIÃO. **Energias renováveis: auditoria coordenada / Organização Latino- Americana e do Caribe de Entidades Fiscalizadoras Superiores (Olacefs), Coordenação**: Tribunal de Contas da União; Brasília: Tribunal de Contas da União, 2019. 51 p.: il. color – (Sumário Executivo) p. 9. Disponível em:

https://portal.tcu.gov.br/data/files/8F/42/72/E2/A500371055EB6E27E18818A8/Energias_renovaveis_portugues.pdf. Acesso em: 13. abr. 2023.

VENKATESAN, S. *et al.* Efficiency and stability improvements for room light dye-sensitized solar cells in the presence of electrochemically fabricated composite counter electrodes. **Journal of Power Sources**. v 518, p.230781, 15 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230781>. Acesso em: 17 nov. 2023.

VIAN, Â. **Energia Solar Fundamentos Tecnologia e Aplicações**. São Paulo - SP: Editora Blucher, 2021. E-book. ISBN 9786555500592. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786555500592/>. Acesso em: 13 abr. 2023. p 15, 71.

VIOMAR, A; Maia, G. A. R; Scremin, F. R; Khalil, N. M; Cunha, M. T; Antunes, A. C; Rodrigues, P. R. P. Influência do método de obtenção de partículas de Nb₂O₅ empregadas em células solares sensibilizadas por corante compostas de TiO₂/Nb₂O₅. **Revista Virtual de Química**. v. 8, n. 3, p. 889-900, 10 mai. 2016. Disponível: <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/1372/772>. Acesso em: 14 oct. 2023.

VITORETI, A. B. F. *et al.* CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PONTOS QUÂNTICOS. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 436–446, maio 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160192>. Acesso em: 22. de jun. 2023.

VITTI, M. C. D. *et al.* Comportamento da beterraba minimamente processada em diferentes espessuras de corte. **Horticultura Brasileira**, v. 21, p. 623-626, 2003.

WU, J. *et al.* **Counter electrodes in dye-sensitized solar cells**. Chemical Society Reviews, v. 46, n. 19, p. 5975–6023, 2017. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cs/c6cs00752#!divRelatedContent&articles>. Acesso: 19. jun. 2023.

ZHANG, D. *et al.* Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.195, p. 72-80, 2008.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.038> Acesso:24 nov. 2023.