

CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS COM CORANTE COM EXTRATOS DE FEIJÃO (*PHASEOLUS VULGARIS*) E CÚRCUMA (*CURCUMA LONGA L.*)

Rafael Catelli Infantozzi - infantozzi@poli.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica - Departamento de Engenharia Elétrica

Marcoaurélio Almenara Rodrigues - almenara@iq.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química - Departamento de Bioquímica

Frederico Caetano Jandre - jandre@peb.ufrj.br

Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE - Programa de Engenharia Biomédica

3. Conversão fotovoltaica da energia solar

Resumo. *Este trabalho visou a avaliar a viabilidade do uso do extrato de feijão preto (*Phaseolus vulgaris*) em células solares sensibilizadas com corante (CSSC), comparando-o com extratos de cúrcuma (*Curcuma longa L.*). Cada CSSC foi construída com duas placas de vidro condutor, uma das quais recebeu uma camada de TiO_2 sinterizada a partir de uma suspensão coloidal, formando o anodo; a outra placa foi coberta com uma camada de grafita, formando o catodo. Cinco extratos vegetais foram preparados: um extrato aquoso de feijão, três extratos de cúrcuma com tempo de extração de 1h, em metanol, etanol e acetona, e um extrato de cúrcuma em acetona com tempo de extração de 24h. Ensaaios com os extratos de cúrcuma foram realizados em uma CSSC, intercalados com branqueamento com solução de hipoclorito de sódio. Ensaaios sem corante e com o extrato aquoso de feijão foram realizados em outra CSSC. Uma bancada de ensaios foi construída para levantamento preliminar das características elétricas das células. A maior potência foi obtida com o extrato metanólico de cúrcuma ($62 \mu\text{W}$). O ensaio com o extrato de feijão gerou cerca de $21 \mu\text{W}$. O método de branqueamento parece ter degenerado a camada de TiO_2 . Os resultados sugerem que os extratos de feijão e cúrcuma podem ser aplicados na construção desse tipo de célula fotovoltaica.*

Palavras-chave: *Célula solar sensibilizada com corante, corantes naturais, feijão preto, cúrcuma*

1. INTRODUÇÃO

Apesar da crescente demanda por energia e da necessidade de uso de fontes renováveis, ainda há obstáculos para a energia solar ser uma opção economicamente viável em substituição às fontes energéticas convencionais, como o baixo rendimento de conversão de radiação solar em eletricidade e os custos dos processos de fabricação devido às altas temperaturas necessárias e à necessidade de uso de silício com elevado grau de pureza. Novos materiais e tecnologias vêm sendo estudados para contornar esses problemas (Freitas, 2006).

As células solares sensibilizadas com corante (CSSC) usam substâncias que facilmente podem ceder fotoelétrons. Em uma de suas configurações (Bruecken, 2008), a CSSC é montada com duas placas de vidro, cada qual coberta por uma fina camada transparente e condutora em um dos lados, como mostra a Fig. 1. É usual empregar-se para tal o óxido de estanho (SnO_2), dopado para incrementar a condutividade, por exemplo com índio ou flúor (Bruecken, 2008). Estas placas formam o anodo e o catodo da célula, respectivamente. O anodo é recoberto por um semicondutor, comumente TiO_2 , o qual é corado com pigmento fotoquimicamente ativo, e no catodo é aplicada uma camada de grafita, que catalisa a transferência de elétrons para um mediador em solução eletrolítica, que intercala anodo e catodo.

Devido à pequena espessura da camada de corante, os elétrons excitados pelos fótons são transferidos rapidamente do corante para o TiO_2 e deste para a superfície condutora de SnO_2 . Em seguida passam pela carga até chegar ao contra-eletrodo. Neste, o mediador é reduzido e, por fim, oxidado novamente pelo corante ionizado, completando o ciclo. As equações a seguir (Bruecken, 2008) descrevem as reações na CSSC, usando-se como mediador o par oxi-redutor I^-/I_3^- . A molécula do corante é representada por C e, quando excitada, por C^* . O contra-eletrodo é representado por C.E., e a energia elétrica cedida por ΔE . O processo está esquematizado na Fig. 2.

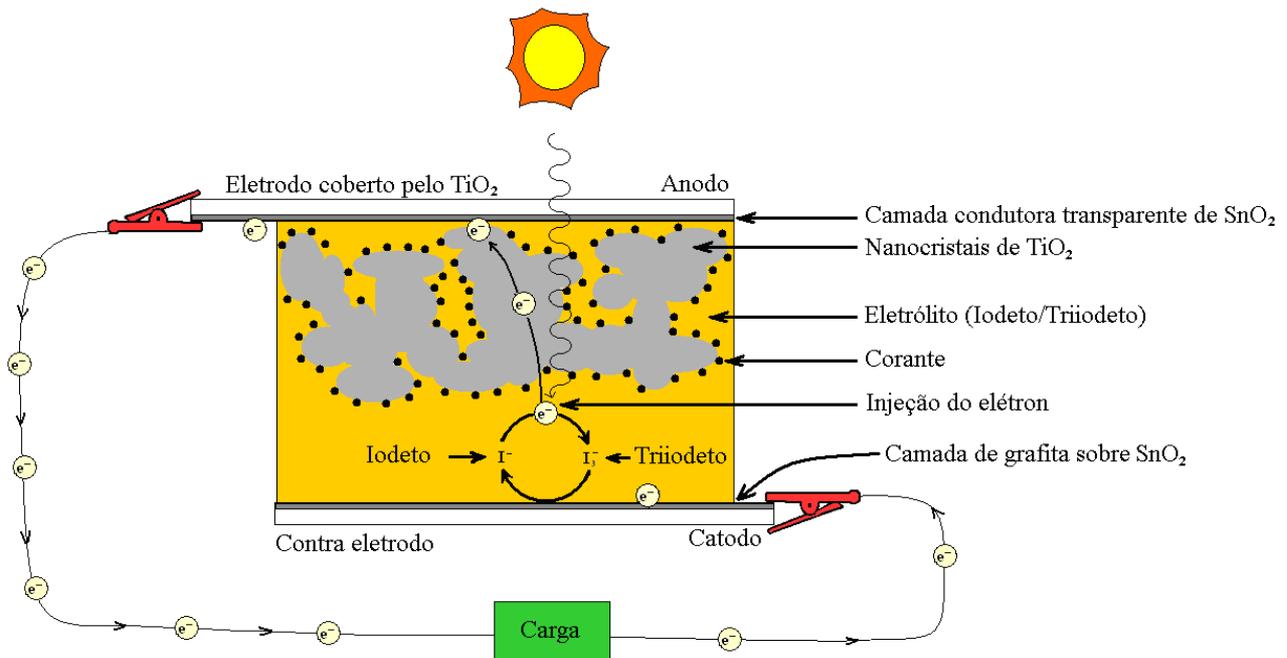
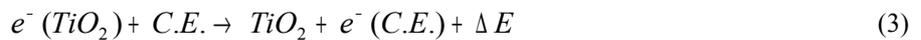
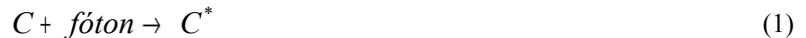


Figura 1 – Esquema de uma CSSC conectada a uma carga. Fótons excitam o corante, que doam elétrons ao TiO_2 e deste para a camada condutora de SnO_2 . Em seguida os elétrons percorrem o circuito externo passando pela carga até o contra-eletrodo. Neste, um mediador de transporte de elétrons é reduzido e por fim oxidado pelo corante ionizado, completando o ciclo.



A tensão gerada é devida à diferença entre o nível de Fermi da banda de condução do TiO_2 e da energia de redução do mediador, e depende do corante, do mediador e da solução eletrolítica usados. A corrente produzida depende da taxa de absorção de fótons pelo corante, ou seja, da iluminação e da seção transversal de absorção do pigmento.

Vários estudos recentes indicam o uso de corantes naturais como fonte de fotoelétrons em CSSC, como a curcumina, obtida da cúrcuma (*Curcuma longa* L.) (Furukawa *et al.*, 2009). A cúrcuma é uma planta herbácea da família Zingiberaceae, originária do sul da Índia. A curcumina é um pó cristalino, amarelo, inodoro, pertencente à classe diferuloilmetano e sua fórmula empírica é $C_{21}H_{20}O_6$. A cúrcuma é rica em curcumina, contendo aproximadamente 3% p/p deste pigmento (Tayyem *et al.*, 2006). O álcool etílico e a acetona têm sido indicados como bons solventes para a curcumina. Processos de extração dos curcuminóides com acetona, etanol e dicloro-etileno já foram estudados. A extração com acetona em extrator Soxhlet por quatro a cinco horas apresentou-se mais eficiente do que o etanol e o dicloro-etileno, fornecendo um produto contendo 42% de curcuminóides (Krishnamurthy *et al.*, 1976).

Flavonoides, com destaque para as antocianinas, também têm sido usados em CSSC. Estes flavonoides são encontrados principalmente nas flores e folhas das plantas e agem na proteção das mesmas contra radiações de luz ultravioleta, além de ajudar na atração de insetos para polinização. Além disso, o processo de extração destes compostos naturais pode ser simples e barato, ajudando a reduzir seu custo de fabricação. As antocianinas são solúveis em água e em etanol, e podem ser extraídas macerando-se a planta nesses solventes. Algumas fontes de antocianinas, como a amora preta e o hibisco, vêm sendo empregadas em CSSC (Bruecken *et al.*, 2008).

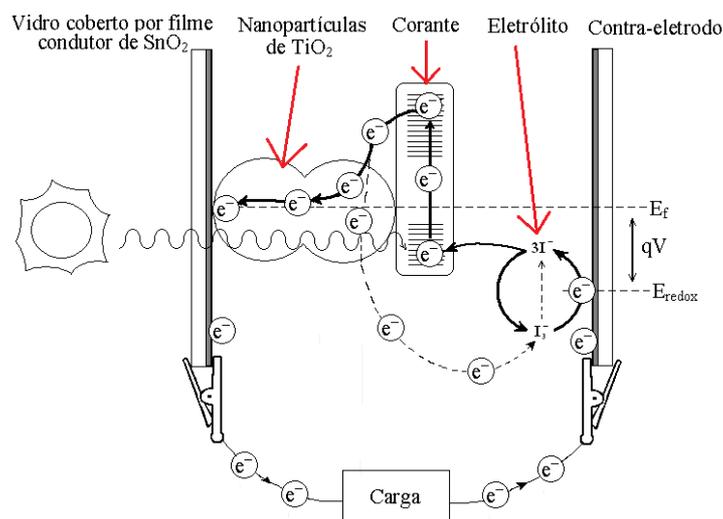


Figura 2 - Ilustração do funcionamento da CSSC. Os elétrons do corante são excitados pelos fótons e transferidos rapidamente do corante para a banda de valência do TiO_2 . Os elétrons percorrem então um circuito externo até o catodo (contra-eletrodo), reduzindo no contra-eletrodo o eletrólito. Este é oxidado pelo corante ionizado, completando o ciclo. A linha tracejada representa um caminho não desejado onde os elétrons do corante são transferidos diretamente do TiO_2 para o I_3^- . E_f : nível de Fermi da banda de condução do TiO_2 ; E_{redox} : energia de redução I^-/I_3^- .

A semente do feijão (*Phaseolus vulgaris*) é pigmentada com antocianinas, sendo que os feijões pretos estão entre as variedades que apresentam maiores concentrações (Choung, 2003). No entanto, não foram encontrados, até o presente momento, trabalhos utilizando o feijão em CSSC. Este trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação comparativa preliminar da viabilidade do uso de extratos de feijão e cúrcuma na construção da CSSC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo dos extratos etanólico, metanólico e acetônico de cúrcuma

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

2.2 Preparo do extrato aquoso de feijão

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

2.3 Construção e montagem das CSSC

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

Para a construção de cada CSSC, sobre a bancada, uma placa de vidro com uma das faces cobertas com SnO_2 dopado com flúor (FTO) foi colocada com o lado condutor voltado para cima e a ela outra placa foi justaposta, com o lado condutor voltado para baixo, conforme a Fig. 3. Esta segunda placa teve a função de auxiliar o espalhamento da suspensão de TiO_2 sobre a face condutora da primeira. Uma máscara foi feita com fitas adesivas (Adelbras, Brasil) em três das quatro laterais, conforme a Fig. 3.

Três gotas da suspensão de TiO_2 foram colocadas sobre a parte condutora e rapidamente espalhadas sobre o vidro condutor com o auxílio de um bastão de vidro. Após um minuto, as fitas foram retiradas e a placa de vidro colocada sobre uma tela de amianto posicionada sobre um bico de Bunsen, e sinterizada por 20 minutos a uma temperatura de

cerca de 400 °C (estimada pela coloração da chama), adquirindo características de um semicondutor nanoporoso, formando assim o anodo. A outra placa condutora de vidro foi coberta com grafita, utilizando-se lápis Monolith HB 204 00 (Austria, EUA), formando o contra-eletrodo (catodo). Foram construídos dois pares de placas para a montagem de duas células (A e B).

Para tingir o semicondutor, a placa do vidro condutor com TiO₂ foi imersa por 30 minutos em um dos extratos. A CSSC foi montada com esta placa e o contra-eletrodo. Foi utilizada uma solução eletrolítica de I⁻/I₃⁻ contendo uma mistura de 0,5 mol·L⁻¹ de iodeto de potássio (KI) com 0,05 mol·L⁻¹ de iodo (I₂) em etilenoglicol. Uma gota da solução eletrolítica foi depositada e se espalhou por ação capilar entre as placas. Por último, a CSSC foi fixada com ganchos de fixação e conectada por garras tipo jacaré a um circuito para ensaios (vide seção 2.4).

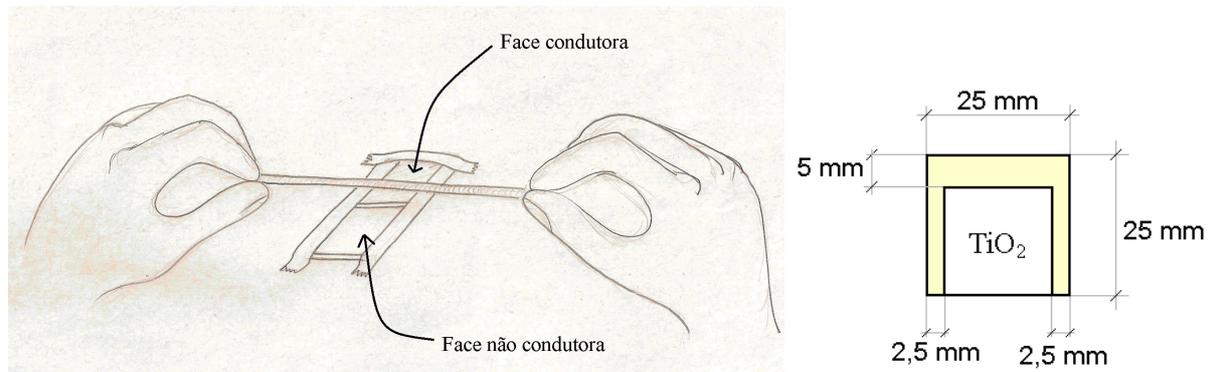


Figura 3 - Painel esquerdo: ilustração da preparação do filme de TiO₂. Três gotas da suspensão de TiO₂ foram colocadas sobre a face condutora e rapidamente, com o auxílio de um bastão de vidro, espalhadas sobre o vidro condutor. Painel direito: diagrama da placa condutora de TiO₂ mostrando as dimensões aproximadas das margens feitas com a fita adesiva. A área total da placa é de cerca de 6,25 cm², e área coberta pelo TiO₂ é de cerca de 4 cm².

2.4 Bancada de ensaios

Uma bancada para ensaios foi construída como segue. Uma fonte de luz e a CSSC foram arranjadas a cerca de 4 cm uma da outra, dentro de uma caixa de papelão revestida em papel camurça negro no seu interior para reduzir a reflexão da luz. A fonte luminosa usada foi uma lâmpada fluorescente compacta branca de 25 W, fluxo luminoso de 1352 lm e temperatura de cor 6400 K, (FLC, Brasil). A caixa dispunha de um sistema de refrigeração lateral e na parte superior. Um ventilador foi posicionado como exaustor na parte superior da caixa e fez com que o ar circulasse constantemente durante os testes, visando a manter temperaturas próximas à do ambiente externo. Durante os ensaios, a tampa da caixa foi fechada e a luz do laboratório desligada. Um fotômetro LI-185B (LiCor, EUA) foi utilizado para estimar a densidade de fluxo luminoso incidente na CSSC na faixa do visível (400–700 nm), que durante os experimentos foi de cerca de 340 μmol fótons·m⁻²·s⁻¹. Um multimetro 390A (BK Precision, EUA) equipado com termopar foi utilizado para monitorizar a temperatura no interior da caixa, próximo à CSSC, a qual foi de cerca de 29 °C com a lâmpada ligada e 28 °C com a lâmpada desligada.

A Fig. 4 apresenta um diagrama da CSSC conectada ao circuito utilizado na aquisição dos sinais. O catodo da CSSC foi conectado a um dos canais de saída analógica de uma placa conversora D/A modelo U12 (Labjack, EUA). A saída analógica da placa foi controlada por um instrumento virtual, Labjack Function Generator, escrito em LabView 7.1 (National Instruments, EUA), rodando num *notebook* sob Windows Vista (Microsoft, EUA), formando assim um gerador de tensão. A forma de onda utilizada foi triangular, unipolar e com frequência de 0,01 Hz, com passo de quantização de cerca de 5 mV. A tensão variou entre um valor máximo próximo ao da tensão de circuito aberto da CSSC e um mínimo de cerca de 10 mV (limite inferior da placa conversora D/A) e excepcionalmente 40 mV no ensaio realizado com extrato metanólico de cúrcumas. A faixa de tensões englobou o ponto de máxima transferência de potência elétrica em todos os casos. Cada ensaio teve uma duração aproximada de 5 minutos, o tempo necessário para se obter cerca de 3 ciclos de corrente e tensão.

O catodo foi conectado também a um circuito seguidor de tensão seguido de um filtro passivo RC de primeira ordem e frequência de corte em torno de 16 Hz, em cuja saída se obteve o sinal da tensão da CSSC. O anodo da CSSC foi ligado a um amplificador de trans-resistência, seguido de um filtro RC similar, em cuja saída se obteve a medida da corrente circulante na CSSC.

Os sinais de tensão e corrente da CSSC foram colhidos com uma placa de aquisição A/D PCI 6220 (National Instruments, EUA), à taxa de 100 amostras por segundo por canal, usando-se o programa DAS (Pino *et al.*, 2004). Antes de cada experimento foi aferida a linha de base de cada sinal, aplicando-se tensões e correntes nulas.

A potência instantânea foi calculada pelo produto entre tensão e corrente, a cada ponto colhido. Para cada ensaio, as curvas de potência e de corrente por tensão (IxV) foram obtidas a partir do segundo ciclo da onda triangular. Os sinais foram processados em MatLab (Mathworks).

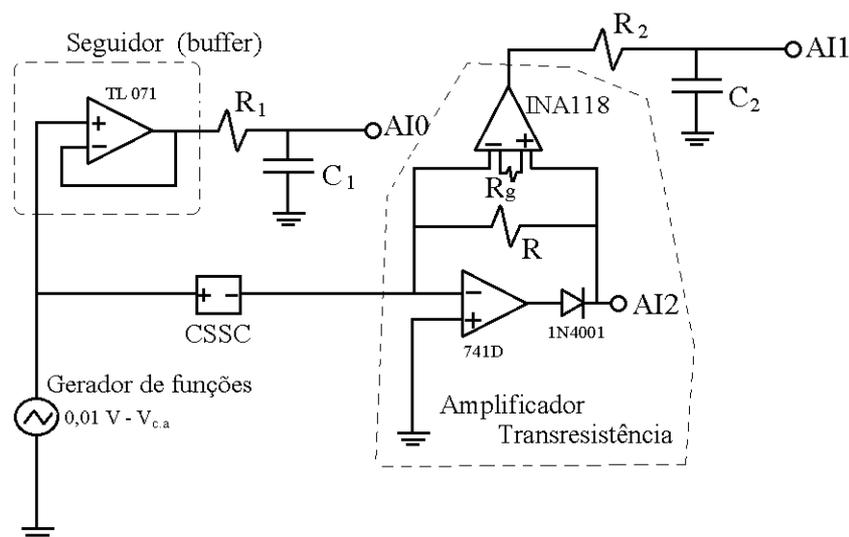


Figura 4 - Diagrama do circuito utilizado na aquisição dos sinais de corrente e tensão. Os terminais da CSSC foram conectados ao gerador de funções, ao amplificador de trans-resistência e a um circuito seguidor de tensão seguido de um filtro. A tensão gerada no gerador de funções foi filtrada e colhida na saída AI0. A tensão de saída do amplificador de trans-resistência, proporcional à corrente na CSSC, foi filtrada e colhida em AI1. $R=986 \Omega$, $R_1=R_2=100 \text{ k}\Omega$, $R_g=5,53 \text{ k}\Omega$ e $C_1=C_2=100 \text{ nF}$.

2.5 Ensaios

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

Célula A

1. A placa anódica foi imersa por 30 minutos no extrato acetônico de 24 h;
2. A CSSC foi montada conforme seção 2.3 e conectada ao circuito para ensaio;
3. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento;
4. Após o ensaio, a célula foi desconectada do circuito e desmontada;
5. A placa catódica foi lavada com água destilada e preparado novamente;
6. A placa anódica foi imersa em um recipiente com hipoclorito de sódio por cerca de 30 minutos até descolorir, e depois enxaguada com água destilada;
7. A placa anódica foi imersa em outro recipiente contendo o próximo extrato de cúrcuma a ser ensaiado, repetindo-se os passos anteriores a cada ensaio.

Célula B

1. O experimento branco, sem corante, foi realizado com a placa anódica ainda sem corante;
2. A CSSC foi montada conforme seção 2.3 e conectada ao circuito para ensaio;
3. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento;
4. As duas placas foram enxaguadas com água destilada;
5. A placa anódica foi imersa no extrato de feijão por 30 minutos;
6. A CSSC foi montada e posicionada na bancada para o ensaio;
7. A célula foi ensaiada com e sem iluminação. No ensaio sem iluminação, a posição da CSSC foi mantida, bem como as demais variáveis do experimento;

2.6 Reagentes e materiais

O etanol, o metanol, a acetona e o ácido acético foram adquiridos da VETEC, Rio de Janeiro, grau analítico P.A. O hipoclorito de sódio usado foi comercial (água sanitária, marca Kokino's). O pó coloidal de TiO_2 P-25 (Degussa), os vidros condutores, a solução eletrolítica, os ganchos de fixação e o lápis de grafita foram fornecidos com o kit educacional "Nanocrystalline Solar Cell Kit, Recreating Photosynthesis" da Institute for Chemical Education, University of Wisconsin – Madison, EUA (Bruecken, 2008). O surfactante Triton X-100 foi adquirido da Sigma Chemical Corporation (EUA). O feijão foi da marca Combrasil, e a cúrcuma em pó, adquirida do mercado local.

3. RESULTADOS

A Fig. 5 apresenta as curvas de potência por tensão. Note-se que a maior potência foi atingida no experimento realizado com extrato metanólico de cúrcuma ($62 \mu\text{W}$), e a menor foi obtida no ensaio realizado com a cúrcuma em acetona mantida no agitador magnético por 24 horas ($12 \mu\text{W}$). Com exceção destes dois ensaios, os outros experimentos obtiveram resultados similares, com potências máximas próximas de $20 \mu\text{W}$. Note-se que curva de potência na subida da tensão apresentou valores inferiores aos da curva na descida da tensão. Possivelmente esse resultado se deve a efeitos dinâmicos ocorridos na célula, como acúmulos de cargas e formação de capacitâncias entre seus componentes. Essa possibilidade é corroborada pela observação de que, a cada transição entre níveis de quantização da tensão aplicada à CSSC, a corrente apresentou transitórios que aparentemente continham uma componente rápida e outra lenta. A Fig. 6 mostra trechos dos sinais de corrente durante a fase de descida da tensão aplicada, nos quais esses transitórios são visíveis.

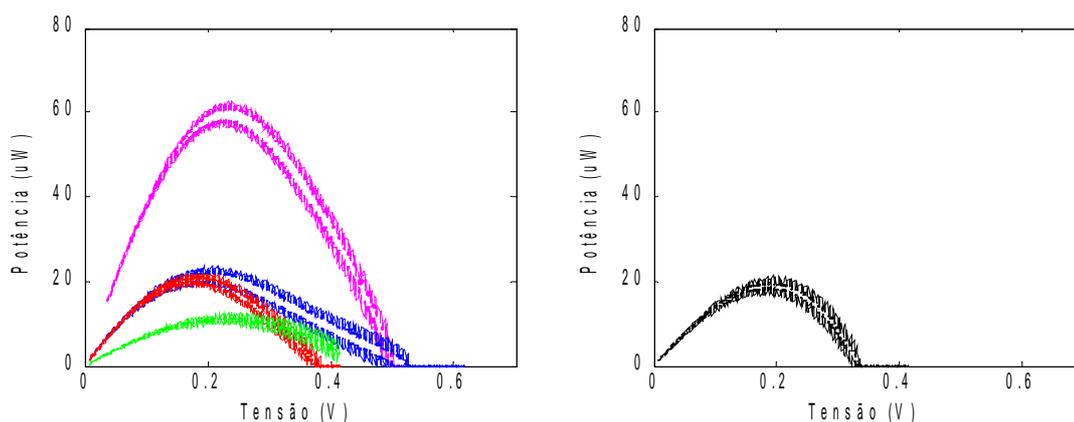


Figura 5 – Curvas de potência por tensão obtidas nos ensaios. Pannel da esquerda: curvas obtidas com os extratos de cúrcuma, célula A: metanólico (magenta), etanólico (azul), acetônico 1h (vermelho) e acetônico 24h (verde). Pannel da direita: curva obtida com o extrato aquoso de feijão, célula B.

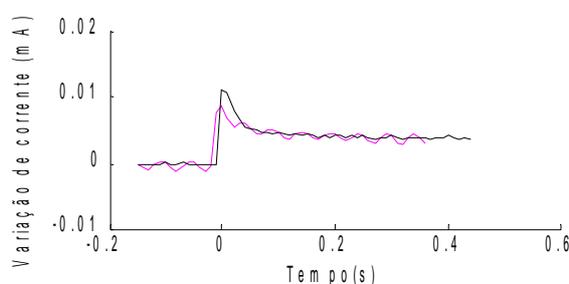


Figura 6 – Detalhe da variação de corrente durante a rampa descendente, em torno de um degrau de quantização de tensão. Estão representados trechos dos sinais de corrente obtidos com o extrato metanólico de cúrcuma (magenta) e aquoso de feijão (preto).

A Fig. 7 apresenta as curvas $I \times V$ da CSSC. Note-se que o ensaio realizado com o extrato metanólico de cúrcuma apresentou a maior corrente ($414 \mu\text{A}$). Os outros ensaios, com exceção do ensaio realizado com extrato acetônico de cúrcuma mantido no agitador por 24 horas, geraram resultados similares com correntes máximas entre 165 e $205 \mu\text{A}$. A Tab.1 apresenta as potências e correntes máximas obtidas nos ensaios.

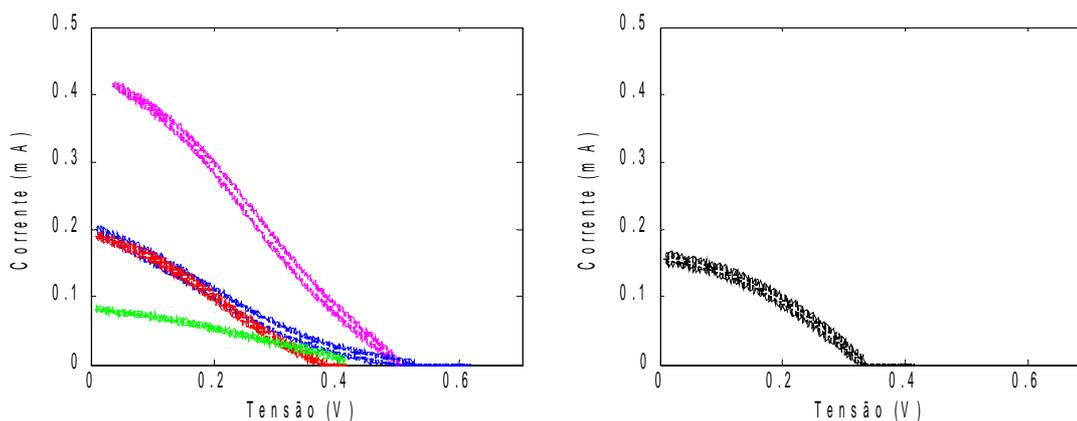


Figura 7 - Curvas IxV da CSSC com os extratos de cúrcuma e o extrato aquoso de feijão. Painel da esquerda: curvas obtidas nos ensaios com extratos de cúrcuma. Painel da direita: curva obtida com extrato aquoso de feijão. Vide legenda da Fig. 5.

As correntes nos experimentos brancos com e sem iluminação foram menores que 1% das obtidas com iluminação. Os valores máximos de corrente e potência encontrados nos ensaios estão apresentados na Tab. 1.

Tabela 1. Correntes e potências máximas para cada ensaio

| | Branco sem iluminação | Branco iluminado | Extrato acetônico de cúrcuma 1 hora | Extrato acetônico de cúrcuma 24 horas | Extrato etanólico de cúrcuma | Extrato metanólico de cúrcuma | Extrato aquoso de feijão |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Célula | B | B | A | A | A | A | B |
| Corrente máxima (μA) | 0,24 | 0,31 | 191 | 83 | 205 | 414 | 165 |
| Potência máxima (μW) | 0,12 | 0,13 | 22 | 12 | 23 | 62 | 21 |

Os ensaios realizados com as CSSC coradas e sem iluminação geraram correntes e potências próximas de zero, comparadas às obtidas nos ensaios com iluminação. A corrente máxima na menor tensão aplicada foi de cerca de $6\mu\text{A}$, no caso do extrato acetônico de 24h.

A Tab. 2 apresenta as densidades de potência obtidas nos ensaios com iluminação. A densidade de potência foi calculada a partir da área aproximada da camada de TiO_2 .

Tabela 2. Densidades de potência nos ensaios realizados com iluminação

| | Célula | Densidade de potência máxima ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$) |
|-----------------------------------|--------|--|
| Sem corante | B | 0,33 |
| Extrato acetônico de cúrcuma 1h | A | 54 |
| Extrato acetônico de cúrcuma 24 h | A | 29 |
| Extrato etanólico de cúrcuma | A | 57 |
| Extrato metanólico de cúrcuma | A | 155 |
| Extrato aquoso de feijão | B | 52 |

4. DISCUSSÃO

O extrato metanólico de cúrcuma proporcionou densidade de potência de cerca de $155 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, quase três vezes maior que a dos demais extratos (entre 29 e $57 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$). Esses resultados preliminares indicam que é provável que o extrato metanólico possua eficiência e/ou espectro de absorção de fótons maiores que os demais extratos utilizados neste trabalho. Na Fig. 6 observa-se o comportamento das correntes em cada ensaio. Com exceção do ensaio realizado com o extrato metanólico de cúrcuma, os outros ensaios realizados com a célula corada obtiveram resultados similares, com suas correntes máximas variando entre 150 e $200 \mu\text{A}$. A corrente elétrica foi muito pequena quando não havia corante, independentemente da iluminação. Este resultado apoia a expectativa de que os corantes sejam responsáveis

por transferir energia dos fótons para os elétrons. A Tab. 2 apresenta os resultados obtidos sem iluminação, com e sem corantes, e observa-se que os valores de densidades de potência e correntes máximas foram similares. Além disso, estes resultados foram menores que os obtidos com os ensaios realizados com iluminação e com corante. Em todos os ensaios realizados sem iluminação a corrente também foi muito pequena quando comparadas às correntes obtidas com a CSSC iluminada, o que caracteriza a dependência da iluminação na geração de energia com a CSSC.

Furukawa *et al.* (2009) apresentaram um estudo de CSSC coradas com solução de curcumina, corante presente na cúrcuma, em etanol, e misturas desta com extrato aquoso de repolho roxo. Em seu trabalho o contra-eletródo foi platinizado, e outra técnica de deposição do TiO_2 foi utilizada. Em seu trabalho, o grupo mostrou que uma mistura dos dois corantes gerou resultados melhores do que um corante apenas. Além disso, o grupo também mostrou que, dentre a técnica de formação do filme de TiO_2 com polietilenoglicol (PEG) que estudaram, o uso de PEG de mais alto peso molecular gerou CSSC com potências mais altas. Pode-se hipotetizar, portanto, que adaptações dessas técnicas permitam que os corantes estudados no presente trabalho gerem potências mais altas.

Uma das potenciais vantagens das CSSCs relatadas por Grätzel (2004), quando comparadas a outras células fotovoltaicas, é a sua capacidade de manter seu desempenho mesmo com grandes variações de temperatura. Por exemplo, um aumento da temperatura ambiente de 20 °C para 60 °C praticamente não causou mudança na sua eficiência. Por sua vez, as células solares convencionais de silício apresentam uma redução de eficiência para a mesma mudança de temperatura, o que torna a CSSC atraente. No entanto, aquele estudo foi realizado com compostos de rutênio; essa vantagem deve ser investigada especificamente com os pigmentos vegetais, que podem ser termossensíveis.

4.1 Limitações

Cabe enfatizar que os resultados do presente trabalho são preliminares, em vista das limitações do estudo. Os ensaios realizados não procuraram seguir as normas internacionais, impedindo portanto a comparação direta do desempenho da CSSC com outros modelos de células fotovoltaicas. Entretanto, os resultados sugerem que os corantes estudados tenham participação importante na conversão fotoelétrica e que portanto tenham potencial aplicação na CSSC. Por outro lado, as curvas $I \times V$ e de potência foram geradas com apenas um ciclo da onda triangular. Os semi-ciclos das curvas $I \times V$ não se sobrepuseram, evidenciando-se a presença de efeitos dinâmicos nas células. Portanto, as curvas $I \times V$ são apenas aproximações para as curvas de polarização, uma vez que a frequência utilizada para a onda triangular não permite que se considere a CSSC em regime permanente a cada ponto. Ademais, as células não foram ensaiadas em circuito aberto e curto-circuito, como mencionado anteriormente, mas apenas em uma faixa de tensões em torno do ponto de máxima potência. As correntes nas entradas do amplificador operacional 741D foram consideradas desprezíveis, porém seus valores máximos esperados são da ordem de centenas de nano-ampéres. No entanto, além dessas correntes serem relativamente baixas comparadas às correntes da CSSC, espera-se que a aquisição da linha base de corrente antes dos ensaios reduza possíveis erros.

Há indicação na literatura de que o desempenho da CSSC varia com a espessura do filme de TiO_2 (Kang *et al.*, 2004), parâmetro que não foi avaliado no presente trabalho. Outros aspectos da técnica construtiva, por exemplo temperatura e tempo de sinterização e composição do contra-eletródo, talvez tenham efeitos sobre morfologia e amplitude das curvas $I \times V$ e portanto também afetem o desempenho da CSSC. Por outro lado, no presente trabalho pode ter ocorrido degradação do filme de TiO_2 . Sob inspeção visual, a célula A perdeu material após a primeira lavagem com hipoclorito de sódio, e ao fim dos experimentos a célula A pareceu ter perdido mais material que a B. A diminuição da área de TiO_2 provavelmente implica menor taxa de transferência de elétrons do corante para o TiO_2 , portanto redução na corrente e potência gerada. A anatase, cristal de TiO_2 presente na CSSC, é solúvel em meio alcalino, o que limita o uso da água sanitária comercial como agente branqueador para esse tipo de célula. Métodos alternativos de branqueamento devem permitir a preservação do TiO_2 entre ensaios. Neste estudo não foi feita a análise do espectro da luz utilizada. Segundo Greijer-Agrell *et al.* (2003), fótons na região do ultravioleta são causadores de degradação da CSSC, e esse aspecto não foi avaliado neste trabalho.

5. CONCLUSÃO

O experimento com extrato metanólico de cúrcuma gerou a maior potência neste estudo. O uso do extrato aquoso de feijão parece viável e mostra-se promissor para células solares sensibilizadas com corante, com resultados similares aos obtidos com alguns dos extratos de cúrcuma. Estudos adicionais, em montagens padronizadas, são necessários para obter dados que permitam a comparação dos desempenhos de CSSC construídas com os extratos de feijão e cúrcuma com outras CSSCs, incluindo a avaliação de aspectos como durabilidade e a necessidade de separação, purificação ou modificação dos pigmentos presentes nos extratos.

Agradecimentos

Ao técnico do laboratório de Engenharia Pulmonar do Programa de Engenharia Biomédica da COPPE/UFRJ, Engº. Luciano Kagami. À FAPERJ, CNPq, e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Bruecken, P., Goates, W., 2008. Nanocrystalline Solar Cell Kit. Recreating Photosynthesis. Institute for Chemical Education. Department of Chemistry, University of Wisconsin – Madison. URL: <http://ice.chem.wisc.edu>
- Choung, M. G., Choi, B. R., An, Y. N. et al., 2003. Anthocyanin profile of korean kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 51, n.24, pp. 7040-7043.
- Freitas, F. E., 2006. Célula solar de SnO₂/TiO₂ preparada por spray-pirólise com corante orgânico, Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, São Paulo.
- Furukawa, S., Iino, H., Iwamoto, T., Kukita, K., Yamauchi, S., 2009. Characteristics of dye-sensitized solar cells using natural dye, Thin Solid Films Journal, vol. 512, n. 2, pp. 526-529.
- Grätzel, M., 2004. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 164, nn. 1-3, pp. 3-14.
- Greijer-Agrell, H., Lindgren, J., Hagfeldt, A., 2003. Degradation mechanisms in a dye-sensitized solar cell studied by UV-VIS and IR spectroscopy, Solar Energy, vol. 75, n. 2, pp. 169-180.
- Kang, M.G., Ryu, K. S., Chang, S.H. et al., 2004. Dependence of TiO₂ film thickness on photocurrent-voltage characteristics of dye-sensitized solar cells, Bulletin of the Korean Chemical Society, vol. 25, n. 5, pp. 742-744.
- Krishnamurthy, N., Mathew, A. G., Nambudiri, E. S. et al., 1976. Oil and oleoresin of turmeric, Tropical Science, vol. 18, n. 37, pp. 37-45.
- Pino, A. V., Kagami, L. T., Jandre, F. C., Giannella Neto, A., 2004. DAS - um programa de aquisição e processamento de sinais para engenharia pulmonar. III CLAEB - III Congresso Latinoamericano de Engenharia Biomédica, João Pessoa, PB.
- Tayyem, R.F., Heath, D.D., Al-Delaimy W.W. e Rock, C.L., 2006. Curcumin content of turmeric and curry powders, Nutrition and Cancer, vol. 55, n. 2, pp. 126-131.

DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS WITH EXTRACTS OF BLACK BEANS (*PHASEOLUS VULGARIS*) AND CURCUMIN (*CURCUMA LONGA* L.)

Abstract. *This work sought to assess the viability of the use of an extract of black bean (*Phaseolus vulgaris*) in dye-sensitized solar cells (DSSC), comparing it with extracts of turmeric (*Curcuma longa* L.). Each DSSC was built with two plates of conductive glass. One plate was covered with TiO₂, sinterized from a colloidal suspension, forming the anode; the other plate was covered with graphite, forming the cathode. Five extracts were prepared: an aqueous extract of black beans, three extracts of turmeric, with extraction time of 1 h, in methanol, ethanol and acetone, and an extract of turmeric in acetone, with extraction time of 24h. The essays with the extracts of turmeric were performed in a DSSC, bleaching the anode with a solution of sodium hypochlorite between them. Essays without dyes and with the extract of black bean were performed in another DSSC. A circuit was built to preliminarily assess the electrical performance of the cells. The highest power output was obtained with the methanolic extract of turmeric (62 μW). With the extract of black beans, the power output reached around 21 μW. The bleaching technique may have degraded the TiO₂ layer. The results seem to indicate that the extracts of black beans and turmeric may be used to build this kind of photovoltaic cell.*

Key words: Dye-sensitized solar cell, natural dyes, black bean, turmeric