

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e engenharia de Materiais



DISSERTAÇÃO

MISTURA ENTRE CORANTES NATURAIS SENSIBILIZADORES DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 PARA APLICAÇÃO EM SISTEMA
FOTOVOLTAICO.

Luiz Gilberto Konrath Júnior

Pelotas, 2016.

Luiz Gilberto Konrath Júnior

**MISTURA ENTRE CORANTES NATURAIS SENSIBILIZADORES DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PARA APLICAÇÃO EM SISTEMA
FOTOVOLTAICO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais nanoestruturados).

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Co-orientador: Prof. Dr^a. Patrícia Diaz Oliveira

Pelotas, 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C122p Júnior, Luiz Gilberto Konrath

Sinergismo entre corantes naturais sensibilizadores de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em sistema fotovoltaico/ Luiz Gilberto Konrath Júnior; orientador Sergio da Silva Cava. - Pelotas, 2016.

78 f. : il.

Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

1. Célula solar. 2. Sensibilização. 3. Corante natural.
4. Sinergismo. I. Cava, Sergio da Silva, **orient.** II. **Título.**

CDD: 674.12

**Catalogação na Fonte: Aline Herbstrith Batista CRB 10/ 1737 Biblioteca
Campus Porto - UFPel**

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava - Orientador (Universidade Federal de Pelotas).

Prof. Dr^a. Patrícia Diaz Oliveira – Co-orientador (Universidade Federal de Pelotas).

Prof. Dr^a. Cristiane Raubach Ratmann (Universidade Federal de Pelotas).

DEDICO

*Aos meus queridos e amados: pais,
MARIA DA GRAÇA BRANDÃO KONRATH e
LUIZ GILBERTO KONRATH; irmão,
CRISTOFHER; e a DEUS (JESUS CRISTO).*

AGRADECIMENTOS

A elaboração desse trabalho só foi possível devido à ligação e colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Exponho minha gratidão a todas elas e de forma particular:

À Universidade Federal de Pelotas, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e ao grupo Crescimento de Cristais Aplicados em Fotônica CCAF, do Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade, pela oportunidade em desenvolver o presente trabalho.

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Sergio da Silva Cava, pelos conselhos e amparo ao longo de todos os anos de convivência que proporcionaram, até então, o meu crescimento no meio científico e pessoal.

Em especial a Prof. Dr^a. Patrícia Diaz Oliveira, minha co-orientadora, por todo apoio, atenção e ensinamentos prestados e pela amizade intensificada pelo convívio.

Ao Prof. Dr. José Jurado por caminhar lado a lado desde os momentos iniciais dessa dissertação na extração dos corantes, na montagem e caracterização da célula solar sendo, de toda forma, um exemplo a ser seguido no guiar da pesquisa aqui proposta como também referencial de ética profissional e pessoa.

Agradeço ao carinho e apoio de minha Mãe Maria da Graça Brandão Konrath e Pai Luiz Gilberto Konrath em toda minha carreira pessoal e profissional, aos conselhos a mim investidos, por zelar pelo meu bem-estar e serem sempre um exemplo a ser seguido.

Aos colega e amigo Eng. William Roger da Silva Almeida por participar na redação do projeto Solrriso.

Aos colegas e amigos Eng. Pablo Dias Gomes, Eng Marco Antônio Ramos e Vinicius Rodrigues da Silva.

Aos demais professores e funcionários do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (Engenharia de Materiais) e Centro de Engenharias pelos conhecimentos transmitidos;

Aos demais colegas e amigos, que direta ou indiretamente contribuíram

de alguma maneira para a minha formação;

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro prestado.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP por de alguma forma ou outra incentivar a inovação e pesquisa no Brasil ou exterior.

MUITO OBRIGADO!

A imaginação é mais importante que o conhecimento porque a origem da inteligência se baseia na imaginação, nenhuma descoberta seria possível sem imaginação de quem o imagina .

Albert Einstein.

Resumo

JÚNIOR, L. G. K. **Mistura entre corantes naturais sensibilizadores de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em sistema fotovoltaico.** 2016. 78 f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

As tecnologias que se direcionam para a área da energia renovável como as células solares fotovoltaicas tem sido um tema bastante comentado nos últimos anos devido aos impactos ambientais irreparáveis que o uso indiscriminado de fontes de energias tradicionais como carvão mineral, gás natural e petróleo vem causando. A conversão de energia solar em energia elétrica, com a utilização de células solares fotovoltaicas, tem sido realizada em grande parte através de dispositivos de junção semicondutora tipo P e N. Porém, vem ocorrendo algumas modificações quanto ao uso dos materiais para o desenvolvimento de outros tipos de células, dentre essas mudanças pode se destacar o uso de corantes sensibilizadores ou fotoexcitáveis. Neste trabalho são utilizados os sensibilizadores naturais extraídos da (B) Beterraba, (J) Jamelão e (M) Mirtilo nas concentrações 1:1:1, 1:0:1, 0:1:1 e 1:1:0 respectivamente em volume, para sensibilizar eletrodo de TiO₂ nanoporoso de células solares do tipo *dye sensitized solar cell* (DSSC), investigando, assim a interação entre esses corantes pela (η) eficiência de fotoconversão da radiação solar em eletricidade. Todas as células construídas apresentaram (η) eficiência de conversão mínima e máxima de 1,61% a 2,11% para o (J) Jamelão e (B) Beterraba respectivamente, mesmo assim nenhuma mistura apresentou desempenho superior ao corante natural (B) Beterraba. Houve sinergismo químico somente na mistura (J+M) Jamelão e Mirtilo com eficiência de conversão de 1,85 % sendo numericamente maior que a eficiência de conversão do do (J) Jamelão 1,61 % e do (M) Mirtilo 1,76%.

Palavras-chave: Corante naturais, Célula solar, TiO₂, mistura.

Abstract

JÚNIOR, L. G. K. **Mixture of sensitizing dyes of natural TiO₂ nanoparticles for use in photovoltaic system.** 2016. 78 S. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Technologies that is directed to the area of renewable energy such as photovoltaic solar cells has been a subject widely discussed in recent years due to irreparable environmental impacts that the indiscriminate use of sources of traditional energy sources like coal, natural gas and oil has caused. The conversion of solar energy into electrical energy, using photovoltaic solar cells has been accomplished largely by bonding P and N type semiconductor devices. However, there has been some modifications regarding the use of materials for the development of other cell types, among these changes can be highlighted using fotoexcitáveis sensitizers that are known dyes. In this work the extracted natural sensitizers are used as (B) Beet, (J) Jambul and (M) Blueberry at concentrations of 1: 1: 1, 1: 0: 1, 0: 1: 1 and 1: 1: 0 respectively in volume, to raise sensitization nanoporous TiO₂ electrode type solar cells dye sensitized solar cell (DSSC), investigating, and the interaction between these dyes by (η) photoconversion efficiency of solar radiation into electricity. All cells presented constructed minimum and maximum conversion (η) efficiency of 1.61% to 2.11% for the (J) Jambul and (B) Beet, respectively, still no mixing showed superior performance to the natural colorant (B) Beet. There was only chemical synergism in the mixture (J + M) jambul and Blueberry with 1.85% conversion efficiency is numerically greater than the conversion efficiency of the (J) jambul 1.61% and (M) Blueberry 1.76 %.

Keywords: Natural colorant, solar cell, TiO₂, mixture.

Lista de abreviaturas e símbolos.

AM	Massa de ar
AZO	Óxido de alumínio dopado com zinco
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CE	Contra eletordo
DSSC	<i>Dye Sensibilization Solar Cel</i>
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
FF	Fator de forma
HOMO	Orbital ocupado de maior energia
Icc	Corrente de curto-circuito
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
LiI	Iodeto de lítio
Jcc	Corrente de curto-circuito
LUMO	Orbital não-ocupado de baixa energia
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m	minutos
mW/cm ²	miliwatt por centímetro quadrado
nM	nanomol
η	eficiência da célula DCSS.
Gap	Lacuna
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Ohm	Unidade de medida da resistência elétrica
P _{máx}	Potência máxima
PVDF	Polivinilideno flexível porosa
S	Corante
S*	Corante no estado excitado
S ⁺	Corante oxidado
US\$	Moeda corrente dolar americano
V _{ca/oc}	Potencial de circuito aberto

Lista de figuras

Figura 1 - Configuração típica de uma célula DSSC.....	21
Figura 2 – Diagrama de energia típica de uma célula Grätzel.....	23
Figura 3 - O professor Michael Gratzel apresentando seu painel solar orgânico de eletrólito sólido DSSC, agora com eficiência na casa dos 15%.	25
Figura 4 - Imagem (a) micrografia de um filme nanoestruturado de Titânia de tamanho de partícula médio de 25nm.	28
Figura 5 – Estrutura química do corante sintético a base de rutênio desenvolvido em 1991 pela equipe de pesquisa do professor Michael Grätzel.	30
Figura 6 - Estrutura química do corante sintético a base de rutênio nomeado comercialmente como N3.....	32
Figura 7 - Espectros de absorção UV-Visível do corante a base de Rutênio comercialmente nomeado como N719.....	32
Figura 8 - Co-sensibilização por misturas de corantes, princípio de uma estrutura constituída por dois corantes orgânicos (tipo doador aceitador de elétrons) em uma DSSC em um fotoânodo de TiO_2	34
Figura 9 - Co-sensibilização por subcamadas de corantes, ilustração da adsorção de 2 corante em um fotoânodo de TiO_2 por etapas	35
Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção de célula solar tipo DSSC obtidas a partir de corantes naturais e suas misturas.	38

Artigo 1

Figura 1 - UV-Visível espectroscopia do corante (J) Jamelão, (B) Beterraba, (M) Mirtilo e a mistura (J + B) Jamelão e Beterraba..	46
Figura 2 - UV - Vísível espectroscopia das misturas dos corantes (J) Jamelão, (B) Beterraba e (M) Mirtilo nas respectivas concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, respectivamente.	47
Figura 3 - Imagem superficial obtida de um (MEV) microscópio eletrônico de varredura do SnO_2 vidro revestido com TiO_2 , após o processo de sinterização a 450°C por 30 minutos.....	49

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades de ITO e FTO vidro condutor comercial usado no processo de construção do eletrodo e contra-eletrodo.26

Artigo 1

Tabela 1 - Parâmetros fotoeletroquímicas das células sensibilizadas com extratos naturais (J) Jamelão, (B) beterraba e (M) Mirtilo e suas misturas, em concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, respectivamente.50

Sumário

Resumo	9
Abstract	10
Lista de abreviaturas e símbolos.	11
Lista de figuras.....	12
Lista de tabelas.....	13
1. Introdução	15
2. Objetivo.....	17
3. Revisão de literatura.....	18
3.1 Energias renováveis	18
3.2 Energia solar.....	19
3.3 Células solares.....	20
3.4 Célula Solar DSSC	21
3.4.1 Apresentação de uma célula DSSC	21
3.4.2 Princípio de operação de uma célula DSSC	22
3.4.3 Eletrólito para célula DSSC	23
3.4.4 Eletrodo e conta-eletrodo da célula DSSC.....	25
3.4.5 Semicondutor TiO_2 da célula DSSC.....	27
3.4.6 Corante e sinergismo entre corante em células DSSC	29
4. Metodologia	35
4.1 Extrações e mistura dos corantes.....	35
4.3 Preparação do eletrodo com TiO_2 , do Pt contra eletrodo e do eletrólito.....	36
4.4 Montagem da célula DSSC	37
5. Fluxograma do processo de obtenção da célula DSSC	38
6. Artigo 1.....	39
7. Conclusão final.....	54
8. Referências	54
9. Apêndice.....	60
Projeto Solriso	60
1 – O projeto (introdução)	62
2 – Objetivos do projeto.....	62
2.1 – Objetivo específico (principal)	62
2.2 – Objetivos gerais (secundários).....	62
3 – Do projeto fotovoltaico (solar).....	62

3.1 – À aquisição da usina fotovoltaica.....	62
3.2 – Características ao projeto fotovoltaico	63
3.3 – À garantia de geração da usina fotovoltaica	63
3.4 – Do valor do projeto SOLRRISO.	64
3.5 – Estimativas de geração, emissão de CO ₂ e arrecadação anual.....	64
3.6 – Da prestação de contas do projeto fotovoltaico.....	65
3.7 – Projeto coletivo fotovoltaico ao modelo <i>Crowdfunding</i>	65
4 – Fluxograma do projeto SOLRRISO.	66
5 – Conclusão	67
6 – Agradecimentos.	67
7 – Anexos.....	68
7.1 Anexos (As responsabilidades)	68
Anexo I – ICI (Instituto do câncer infantil).....	69
Anexo II – (SENAI)	70
Anexo III – SICREDI	71
Anexo IV – CEEE	72
Anexo V – PHB.....	73
Anexo VI – LUZ VERDE ENERGIA.....	74
7.2 Anexos (informativo).	75
Anexo VII - Curso de instalador fotovoltaico SENAI-SP.	75
Anexo VIII – Planilha de preços de venda - Kit PHB DIST- 8kWp-10kWp-15kWp76	
Anexo IX – Fatura de energia da unidade SICREDI Pelotas-RS.	77

1. Introdução

A célula fotovoltaica de terceira geração conhecida como célula solar de Grätzel ou *Dye Sensibilization Solar Cell* (DSSC) vem ganhando destaque devido à sua alta eficiência em laboratório, facilidade de fabricação e grande disponibilidade dos materiais envolvidos em sua construção e, além disso, possui composição não tóxica (POLIZZOTTI *et al.*, 2012). Desenvolvida em 1991 por Michael Grätzel na *École Polytechnique*, na Suíça, estes dispositivos representam uma mudança significativa a partir das células solares de silício típicas. Ao contrário das células de junção P e N, o seu princípio de funcionamento é muito parecido com o processo de fotossíntese realizado pelas plantas (GRÄTZEL e O'REGAN 1991).

Recentemente, a demanda por células solares tem crescido rapidamente devido ao maior interesse social nesse tipo de geração de energia. Assim, melhorar a eficiência de conversão de energia das células solares é um preceito que cada vez mais se difunde como um dos componentes-chave para o futuro suplemento de energia global. O principal problema de módulos fotovoltaicos não é só sua eficiência moderada, mas também o seu elevado custo de produção o qual, atualmente, é um fator limitador da expansão em massa dessa tecnologia (SOHRABI *et al.*, 2013).

A maioria das células solares comerciais utilizadas são de silício (monocristalino, policristalino e amorfo) devido a vasta disponibilidade desse elemento químico na natureza, e graças a esse fator, a tecnologia do silício para células solares atingiu um considerável estado de perfeição, o que permite atingir a eficiência de conversão de quase 28% se feitas de silício monocristalino (GREEN *et al.*, 2011). Na verdade, a produção mundial de energia fotovoltaica é dominada por células de silício policristalino, representando 94% do mercado mundial (HILLHOUSE e BEARD, 2009). Estes dispositivos baseados em bolachas de silício são chamados de "primeira geração" da tecnologia fotovoltaica. Embora dispositivos de silício monocristalino sejam bem eficazes, são mais caros, pois envolvem elevadas temperaturas (400-1400°C), vácuo ou numerosos processos litográficos, as células de silício amorfo são entre elas ainda mais baratas, mas apresentam

eficiência de 6 a 7% e problemas de auto-degradação (FREITAS, 2009). Da mesma forma, as células solares baseadas em outros materiais semicondutores, denominados de "segunda geração", tal como os elementos do grupo II-VI e hetero-III-V, apesar de serem capazes de gerar eficiências de mais de 40% com materiais GaInP / GaAs / GaInNAs, dependem significativamente da qualidade da união, que pode conter defeitos comprometendo a qualidade dos centros de recombinação, reduzindo consideravelmente a concentração de portadores foto-gerados. Sobre tudo há a "terceira geração" de dispositivos fotovoltaicos que abrange células solares baseadas em semicondutores orgânicos. Estes materiais detêm eficiência na média de 11% (GREEN *et al.*, 2011) no entanto, eles são baratos e fáceis de obter, o que é um ponto muito atrativo para produção em escala industrial. Além disso, os materiais podem ser depositados sobre substratos flexíveis, o que alarga ainda mais as suas possíveis aplicações (HORLEY *et al.*, 2013).

Aumentar a eficiência das células solares fotoeletroquimicamente sensibilizadas por corante é o caminho mais correto a trilhar para viabilizar a utilização quanto a custo benefício das células tradicionais de 1° e 2° geração já que esta tem alta durabilidade.

Para isso sabe-se que dentre os indispensáveis materiais que fazem parte da construção de uma DSSC, o corante é o material determinante para que se tenha uma boa conversão fotovoltaica, pois é a partir da excitação deste pela luz, que se dá a geração de eletricidade no fotoeletrodo (FEITOSA, 2012).

O corante, o coração de uma DSSC, funciona em muito como a clorofila na fotossíntese de uma célula vegetal. Este corante é normalmente um complexo organometálico sintético à base de rutênio, os quais são bem complexos, mas alcançam uma eficiência superior a 10%; recentemente, o grupo do professor Michael Grätzel e colaboradores relataram uma DSSC utilizando corante de rutênio (Z991) que atingiu uma eficiência de conversão de 12,3% sobre luz incidente de 100 mW/cm² (AM 1,5), ainda assim o roteiro da tecnologia para DSSC visa desenvolver células com 20% de eficiência nos próximos 10 anos (RATURI e FEPULEAI, 2010). De toda forma esse corante sensibilizador é o responsável pela colheita dos fótons e logo que um fóton atinge o corante, um elétron é excitado do estado fundamental HOMO para o

primeiro estado animado LUMO) deixando para trás um buraco. Em outras palavras, o corante é responsável pela geração de uma excitação (AGNALDO *et al.*, 2005).

Corantes naturais podem ser utilizados como sensibilizadores igualmente como corantes sintéticos a base de rutênio, porém apresentam eficiência de conversão de energia moderada. A clorofila que é um corante natural, por exemplo, apresenta conversão de energia de mais de 4% e o Monascus, um tipo de corante amarelo rende numa eficiência de conversão de 2,3%. Ainda que haja grande variedade de corantes naturais disponíveis, outros não produzem eficiências de conversão de energia acima de 2% embora alguns corantes sejam capazes de deter uma eficiência de conversão de energia acima desse valor (ITO, 2011). Corantes vermelhos, amarelos e azuis em mistura já foram investigados na tentativa de aumentar o rendimento das células solares por co-sensibilização, no entanto o desempenho não foi discrepante em comparação com um único sensibilizante utilizado (KAZUHIRO *et al.*, 2003). Embora algumas misturas não apresentem diferença significativa de rendimentos o emprego da clorofila e xantofila em mistura 1:1, extraídos a partir de plantas diferentes, gerou eficiência de conversão de energia de 15,16% a mais do que o obtido pela superposição das células sensibilizadas por pigmentos individuais (LIU *et al.*, 2006).

Portanto, neste trabalho serão utilizados os corantes naturais extraídos da Beterraba (B); Jamelão (J) e Mirtilo (M) e as misturas desses na concentração de 1:1:0, 1:0:1, 0:1:1 e 1:1:1 respectivamente, em volume, para assim embeber no filme nanoporoso de TiO₂ para então investigar o rendimento da célula a interação das misturas sobre a eficiência de fotoconversão (η) da radiação solar em eletricidade.

2. Objetivo

- Obter a (η) eficiência de fotoconversão das células solares DSSCs sensibilizadas com os corantes naturais (J) Jamelão, (M) Mirtilo e (B) beterraba e suas misturas nas concentrações 1:1:1, 1:0:1, 0:1:1 e 1:1:0.

3. Revisão de literatura

3.1 Energias renováveis

Energia renovável além de ser uma frase bastante cogitada também é muito dúbia. Assim por energia renovável pode-se entender toda e qualquer energia que é obtida de fontes naturais capazes de se regenerar, e, portanto virtualmente inesgotáveis, ao contrário dos recursos não renováveis são conhecidas pela imensa quantidade de energia que contêm, e porque são capazes de se regenerar (em períodos curtos ou extremamente curtos por meios naturais) como exemplo desse tipo de energia temos energia solar, eólica, geotérmica, hídrica, bioenergia e maremotriz. Todas as energias renováveis são virtualmente limitadas em termos da quantidade de energia e além de não se esgotam não liberam poluentes para a atmosfera. Toda a energia renovável do planeta gerada a partir de fontes de radiação solar, que pode ser convertida direta ou indiretamente usando várias tecnologias. Em contraposição, as energias não renováveis são aquelas disponíveis na natureza, cuja formação se deu em longos intervalos de tempo (eras geológicas), de modo que os materiais a que estão associadas não podem ser repostos com a velocidade exigida pelo consumo. Nesse caso tem se o petróleo, gás natural, carvão mineral, urânio, etc (REVISTA ECOTURISMO, 2014); (AGENEAL, 2014); (PAULA, 2014); (IEA, 2013); (FEYZA, 2012); (POMILIO, 2014).

As necessidades de energia da humanidade até o século XIX foram essencialmente satisfeitas pela utilização de fontes renováveis, como a biomassa, principalmente pela queima de madeira, e o poder da tração dos animais. Algumas transformações de produtos agrícolas foram feitas através da exploração de recursos naturais tais como o vento e a água, utilizando moinhos de vento e rodas d'água. O século 20 foi o século de um crescimento econômico elevado. Foi um século que o uso de combustão interna de motores foi generalizado e com eles o uso massivo de combustíveis fósseis. Em contrapartida o século 21, está à procura de fontes alternativas de energia (ANTÓNIO *et al.*, 2011).

Hoje em dia, há um cenário da previsão de esgotamento dos

combustíveis fósseis num futuro bem próximo, em especial o petróleo, e as mudanças climáticas causadas pela exploração desse combustível culminará com grandes emissões de dióxido de carbono no planeta, gás que é responsável pelo aquecimento global. Neste século, há um grande foco em fontes renováveis de energia, com o forte apoio das políticas públicas. Em adição à utilização de energia hidráulica, que já tem uma tecnologia madura, há um processo contínuo de desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento do vento e recursos fotovoltaicos. A atribuição do título de energia do futuro para as renováveis fontes é dependente de dois fatores. Em primeiro lugar, a realização de sua própria economia sustentável que dependerá da evolução da própria tecnologia. Em segundo lugar, irá depender dos avanços na energia atômica para realizar o processo de fusão nuclear na Terra. Uma das questões fundamentais que se coloca é avaliar se essa mudança progressiva no paradigma da energia irá afetar o processo de crescimento econômico. (ANTONIO *et al.*, 2011).

A principal pergunta é será que o impacto da energia no crescimento econômico será idêntico, independentemente dessa energia vir de combustíveis fósseis ou renováveis? A literatura não é unânime sobre a relação entre renda e preocupações ambientais. Alguns autores, como HUANG *et al.*, 2007 e VACHON *et al.*, 2006 argumentam um efeito positivo da riqueza em fontes renováveis. Por um lado, maior renda poderia amortecer o efeito das maiores taxas e custos resultantes do incentivo de Energia Renovável.

3.2 Energia solar

Noventa e três milhões de quilômetros de distância da Terra esta a fonte de praticamente toda a energia na Terra, o sol. Ele alimenta as plantas pelo fenômeno de fotossíntese e os animais que delas se alimentam subsidiando a toda cadeia alimentar, a energia tem, portanto um percurso acíclico obrigatoriamente dependente da energia do Sol. Esse processo é conhecido pelos ecologistas como fluxo de energia. O sol é também a fonte de energia em forma de carvão mineral, petróleo e gás natural, formado há milhões de anos a partir de organismos fotossintéticos antigos (CHIRAS, 2010).

Apesar de toda a responsabilidade que a energia do sol tem em manter

a vida na terra pela fotossíntese, será que há energia solar suficiente para atender a todas nossas necessidades? Embora a energia solar não seja distribuída uniformemente sobre a superfície da terra, recursos significativos são encontrados em todos os continentes.

A cada hora, os raios do sol distribuem pelo globo energia para satisfazer a todas as nossas necessidades energéticas durante um ano inteiro. No cabível a tecnologia de painéis solares é a forma mais direta de aproveitar essa energia do sol e torná-la utilizável. Porém hoje esta tecnologia produz menos de um décimo de um por cento da demanda global de energia (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2014).

3.3 Células solares

Em geral as células solares são os dispositivos responsáveis pela fotoconversão da energia elétrica, o que é explicado pelo efeito fotovoltaico: Quando a energia de fótons incidentes em um semicondutor é maior do que a energia de *gap* do mesmo, elétrons podem ser excitados à banda de condução, deixando buracos na banda de valência. A seguir, essas cargas livres podem ser coletadas em um circuito externo e realizar trabalho. A principal característica dessas células é a modularidade, ou seja, a capacidade de formar sistemas fotovoltaicos, o que torna possível o dimensionamento de um projeto fotovoltaico na exata proporção da demanda, onde assim facilita, em caso de aumento de carga, a expansão da capacidade de geração aumentando proporcionalmente o número de células associadas ao sistema (FREITAS, 2009; PRADO, 2008).

Na metade do século passado, foi reportada a primeira célula solar baseada em silício cristalino, desenvolvida pelos laboratórios Bell. A qual se intitulou como primeira geração e faz parte da tecnologia *standard* de silício cristalino e policristalino, possuidora este de cerca de 85% do mercado atual. Logo após houve a chegada da segunda geração representada na tentativa de reduzir o custo associado à tecnologia das células da geração anterior, através do desenvolvimento tanto de materiais de mais baixo custo como de sistemas produtivos mais eficientes. Nesta geração foram desenvolvidas tecnologias com películas finas sobre substratos rígidos (vidro ou cerâmica), que possuem

nos dias de hoje uma cota do mercado de aproximadamente 10%. Já a terceira geração agrupa as designadas células solares de semicondutores orgânicos e podem ser de vários tipos (poliméricas multijunções, poliméricas *small molecules* e *dye sensitised*) (SILVA, 2009).

3.4 Célula Solar DSSC

3.4.1 Apresentação de uma célula DSSC

A célula solar conhecida como célula solar sensibilizada por corante, célula de Grätzel, ou (DSSC) *dye sensitive solar cell* compõe a terceira geração da tecnologia de painéis fotovoltaicos; inventada pelo Professor Michael Grätzel em 1991 na *École Polytechnique*, na Suíça, se tornou uma via barata mais promissora para absorver a luz solar e transformá-la em energia elétrica. Essas células são dispositivos conceitualmente muito simples, sendo compostas por um par de vidros condutor (1), um material semicondutor por vezes o dióxido de titânio TiO_2 (2), um sensibilizador corante natural ou sintético (3), um eletrólito par redox triiodeto/iodeto (I_3^-/I^-) (4), e um contra eletrodo revestido com (Pt) Platina (5). A figura 1 abaixo sequênciia os materiais que constituem uma célula DSSC (JIAO *et al.*, 2011; COSTA, 2011).

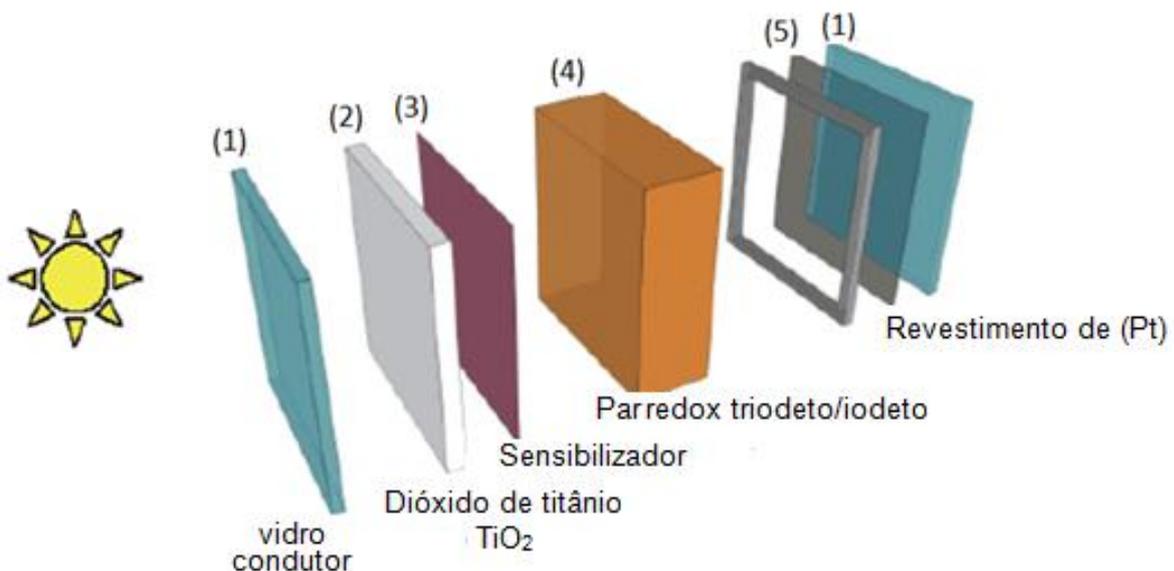


Figura 1 - Configuração típica de uma célula DSSC. Em ordem numérica na figura: (1) par de vidros condutor, (2) material semicondutor dióxido de titânio TiO_2 , (3) sensibilizador corante natural ou sintético, (4) eletrólito par redox triodeto/iodeto (I_3^-/I^-), (5) revestimento de (Pt) aderido no vidro condutor

formador do contra eletrodo. Observação o selante (única imagem sem numeração) é utilizado somente em células laboratoriais para fins de pesquisa.

Fonte: (JIAO *et al.* 2011).

3.4.2 Princípio de operação de uma célula DSSC

O princípio de operação de uma DSSC baseia-se na utilização de moléculas de corantes naturais ou sintéticos que se adsorvem sobre óxidos semicondutores para realizar a sensibilização que, é um processo pelo qual uma impureza é introduzida em uma rede cristalina com a finalidade de melhorar as propriedades fotovoltaicas do semicondutor. Geralmente, se utiliza como semicondutor o TiO_2 nanocristalino que por ser transparente a luz visível necessita da faixa de luz ultravioleta para gerar pares de buracos e elétrons, então para facilitar esse processo usa-se um filme de corante já, que este absorve a luz visível na sua cor específica (podendo variar da forma incolor até a preta) o qual é depositado sobre a superfície nanoporosa do TiO_2 para que os elétrons que estão na (BV) banda de valência do corante assim que excitados pelo fóton sejam injetados na sua (BC) banda de condução e por decaimento da energia adquirida saltem para (BC) do TiO_2 conduzindo dessa forma a sensibilização. Em outras palavras quando um fóton atinge o corante, um elétron é animado do estado (HOMO), primeiro estado para um segundo (LUMO), deixando atrás de si um buraco. Isto é, o corante é responsável pela geração de uma excitação. (AGNALDO *et al.*, 2005; POLIZZOTI *et al.*, 2012).

O fenômeno inicial do processo de fotoconversão previamente abordado no parágrafo acima, isto é, a oxidação do corante (estado HOMO para LUMO) irá se recombinar se não for separado o elétron do buraco gerado. Assim, a fim de garantir um projeto eficiente o elétron e o buraco devem ser rapidamente separados um do outro para evitar a recombinação. Esta separação tem duas partes: Primeira parte os elétrons liberados pela oxidação devem ser trazido para um dos lados da célula - o ânodo; e segunda parte, o buraco deve ser transportado para o lado oposto da célula - o cátodo. No decorrer um projeto eficiente é aquele em que o elétron e o buraco são rapidamente separados um do outro para evitar a recombinação. (LUDIN *et al.*, 2014; POLIZZOTI *et al.*, 2012). A figura 2 abaixo ilustra a captação do fóton pelo corante (excitação), a

posterior sensibilização do semiconductor TiO₂ na migração do elétron em direção ao ânodo, e a movimentação do buraco em direção ao cátodo.

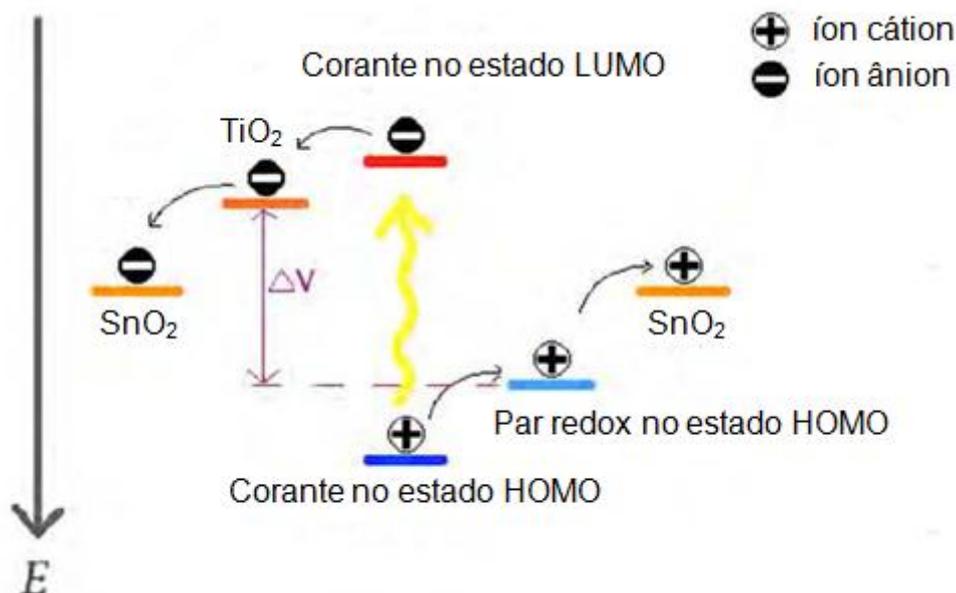


Figura 2 – Diagrama de energia típica de uma célula Grätzel. Os elétrons do corante são excitados do estado HOMO (traço azul escuro na figura) para LUMO (traço vermelho), no processo a seguir ocorre transferência do elétron para a banda de condução do TiO₂ nanoestruturado (traço laranja escuro) até a chegada do elétron no ânodo (traço laranja claro a direita da figura). Paralelamente, os buracos deixados no corante no estado HOMO viajam até o cátodo (traço laranja claro a esquerda da figura) mediado pelo par redox.

Fonte: (POLIZZOTI *et al.*, 2012).

3.4.3 Eletrólito para célula DSSC

O eletrólito é um dos materiais que constitui a célula DSSC o qual tem como função transportar o íon cátion gerado e regenerar o corante. Para isso um eficaz transportador do íon cátion deve ser capaz de transferir rapidamente a carga, de modo a ser capaz também de regenerar rapidamente o corante e minimizar as perdas devido à recombinação entre as moléculas do corante oxidado e dos elétrons injetados. Além disso, o material deve ser estável a exposição a longos períodos de funcionamento da célula a faixa de temperatura de operação entre 80-85°C e principalmente não deve absorver a radiação visível (400 à 700nm). O mais comum material usado no transporte do íon formado atualmente são eletrólitos líquidos como, por exemplo, o

tradicional por redox iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-) dissolvido em solvente orgânico, apesar de haver uma gama de novas pesquisas que utilizam eletrólitos géis e sólidos que melhoram a durabilidade e potencializam o transporte de buraco na DSSC (POLIZZOTI *et al.*, 2012).

No emprego de eletrólitos líquidos um dos principais problemas apresentados na célula de Grätzel é a baixa vida útil já que o calor gerado na operação da célula em ambiente natural propicia vazamento ocasionado pela expansão desse tipo de eletrólito. Para solucionar estes problemas, ocorrem cada vez mais estudos no intuito de substituir definitivamente os eletrólitos líquidos por outros materiais, tais como: eletrólito gel ou eletrólito sólido. Na prática, o desafio ao fazer a substituição é manter a eficiência do desempenho obtido com dispositivos que contêm a junção sólido-líquido (LIMA, 2013).

Para tanto recentemente a equipe do inventor das células solares orgânicas, Professor Michael Gratzel, deu outro impulso marcante à sua criação original, a sua equipe construiu uma DSSC em uma versão de estado sólido. Essa DSSC de estado sólido utiliza a cerâmica perovskita ($CaTiO_3$) que funciona como material de transporte das cargas positivas e também regenera o corante substituindo com elevado desempenho o eletrólito líquido tradicional da célula DSSC. Esse protótipo apresentou uma eficiência recorde de 15% na conversão de energia solar em eletricidade, aproximando-se muito das células solares de silício (INEO, 2014). Na figura 3 abaixo o professor Michael Gratzel apresenta uma célula de eletrólito sólido.



Figura 3 - O professor Michael Gratzel apresentando seu painel solar orgânico de eletrólito sólido DSSC, agora com eficiência na casa dos 15%.

Fonte: (INEO, 2014).

3.4.4 Eletrodo e conta-eletrodo da célula DSSC

As partes da célula DSSC que ficam constantemente expostas ao meio ambiente são conhecidas como eletrodo e conta eletrodo, essas partes quando constituídas de polímeros dão a característica flexível à célula, mas normalmente são substratos de vidro de baixo custo relativo, que detêm como característica principal alta transparência óptica nas regiões visíveis e infravermelhas do espectro eletromagnético. O revestimento condutor película interna dessas “Casca” são geralmente um óxido condutor transparente (TCO) de composição (FTO ou ITO) óxido de estanho dopado com flúor ou óxido de estanho dopado com índio ou então o mais promissor destes, (AZO) óxido de alumínio dopado com zinco, que satisfaz ambos os requisitos do FTO ou ITO. O ITO tem melhor desempenho entre todos os substratos de TCO. No entanto, por causa do ITO conter impurezas como o metal de terras raras que são tóxicos, o ITO e também o mais caro deles, alguns grupos de pesquisa já substituem o ITO pelo FTO. Em contra partida o (AZO) atualmente é amplamente estudado porque esse tipo de material é barato, não tóxico e fácil de obter (JIAO *et al.*, 2011). As propriedades de dois vidros condutores

comerciais de ITO e FTO de alguns fabricantes de renome são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades de ITO e FTO vidro condutor comercial usado no processo de construção do eletrodo e contra-eletrodo.

Vidro condutor	Fabricante	Transmitância	Condutividade (Ω/A^2)	Espessura (mm)	Dimensões (cm x cm)
ITO	Nanocs	>85%	5	1.1	1x3
ITO	PG&O	>85%	4.5	1,1	2x3
FTO	NSG	>84%	>7	3	100x100

Fonte: (JIAO *et al.*, 2011).

Entre os óxidos semicondutores nanocristalinos que caracterizam o substrato como eletrodo, o óxido de titânio (TiO_2) é um promissor que apresenta características únicas como fator de rugosidade muito alto, possuindo facilidade de percolação dos portadores através das nanopartículas, transferência de carga muito rápida e altamente eficiente na interface formada pelo óxido e as moléculas do corante adsorvidas quimicamente em sua superfície. As propriedades eletrônicas e óticas desse óxido permitem a fácil adsorção de alguns corantes na superfície dos filmes nanocristalinos, fazendo com que o sistema filme de TiO_2 /corante apresente foto resposta, quando excitado com luz visível (FEITOSA, 2012; KUSHWAHA *et al.*, 2013).

No lado oposto do eletrodo encontra-se o (CE) contra eletrodo que é um item importante, pois é nele que ocorre a regeneração do par redox. A exigência para um material ser utilizado como contra eletrodo em uma DSSC é a baixa resistência à transferência de carga e a alta densidade de corrente para a redução do eletrólito na forma oxidada. Além disso, o CE deve apresentar estabilidade química e eletroquímica em meio ao eletrólito utilizado na célula. A platina é um material de alta atividade catalítica e alta estabilidade de corrosão ao eletrólito de iodo, sendo então o material mais utilizado em DSSC. Mas como a platina é um metal precioso, seu custo é bastante elevado, fazendo com que seja substituída por outros materiais mais abundantes e de baixo custo que possuam as propriedades catalíticas da platina como o grafite,

carvão ativado ou carbono *Black* ou os vários tipos de nanotubos de carbono. (FEITOSA, 2012; LI *et al.*, 2011).

3.4.5 Semicondutor TiO₂ da célula DSSC

O TiO₂ é um semicondutor de largo *band gap* que apresenta alta estabilidade química devido à sua resistência à foto corrosão, também é um material atóxico e com boa estabilidade em contato com a água, por essas características o TiO₂ é utilizado para formação do eletrodo das células DSSC. Embora esse material apresente propriedades almejadas para construção do eletrodo de uma DSSC ainda havia uma restrição quanto a seu uso em DSSC o qual só foi solucionado em 1991, pela equipe do professor Michael Gratzel. O filme de TiO₂ nos eletrodos construídos antes de 1991 eram rígidos com pouca área superficial o que inviabilizava a sua utilização pela baixa eficiência de conversão da luz em corrente, devido à absorção insuficiente da radiação pelo sensibilizador já que este tem de estar adsorvido na superfície do semicondutor que por ventura era muito reduzida. Dessa forma melhorar a eficiência de coleta da luz e, conseqüentemente, a eficiência de conversão da luz em corrente encontrava-se na proposta de aumentar a área de superfície do TiO₂ fotoeletrodo (JASIM, 2011).

Uma estrutura totalmente nanoporosa gera mudanças notáveis nas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas dos materiais devido sua elevada área de superfície recebendo atenção considerável independente da área de aplicação. O professor Michael Grätzel e seus colaboradores substituíram a antiga camada compacta de dióxido de titânio (TiO₂) por uma camada de TiO₂ nanoporosa a qual foi denominada célula de Gratzel pois a mesma confirmava que a elevada eficiência de energia fotovoltaica não pode ser conseguida com o uso de uma camada plana compacta ou com um óxido semicondutor de largo *band gap* somente, mas sim pela utilização de uma camada nanoestruturada de fator de rugosidade extremamente alto (área de superfície) igualmente ilustrado na figura 4 (a) com a micrografia de um filme nanoestruturado de Titânia de tamanho de partícula médio de 25nm; na imagem da figura 4 (b) ilustra a adsorção de uma molécula

de corante no filme nanoestruturado e 4 (c) a transferência de elétrons na célula DSSC do corante para o oxido semiconductor (JASIM, 2011;YU, 2011).

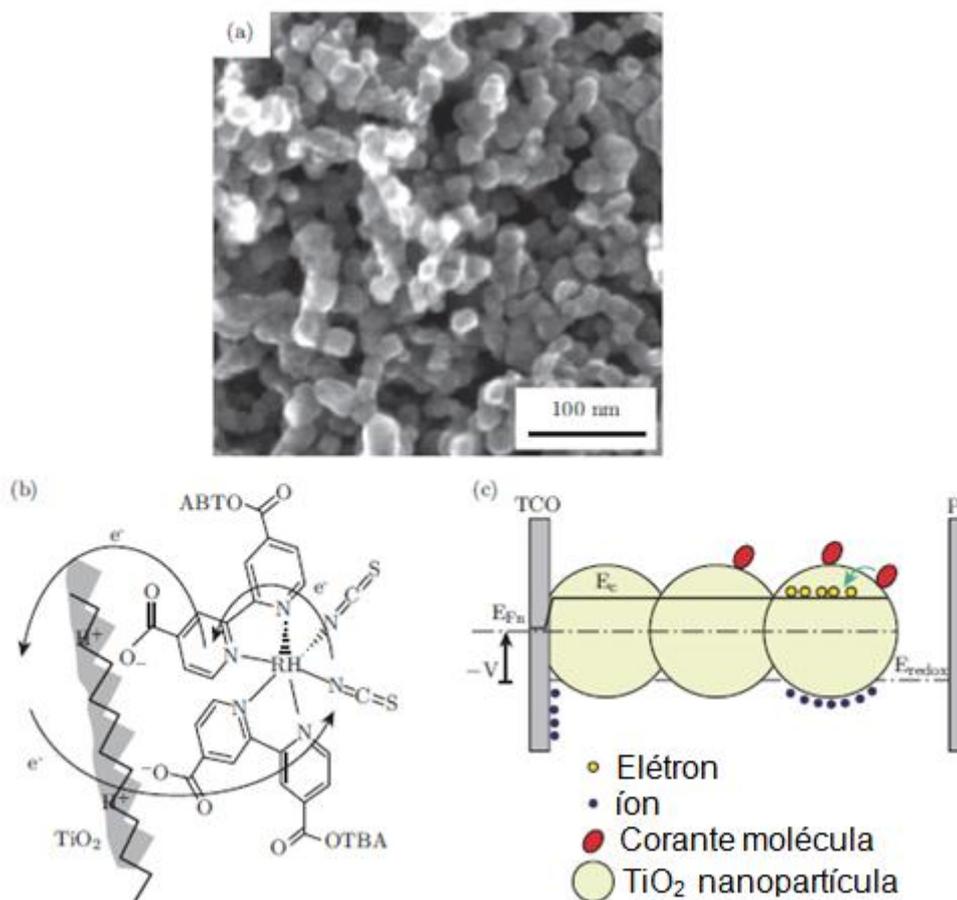


Figura 4 - Imagem (a) micrografia de um filme nanoestruturado de Titânia TiO₂ de tamanho de partícula médio de 25nm, parte constituinte do fotoeletrodo; (b) adsorção de uma molécula de corante no filme nanoestruturado e (c) a transferência de elétrons na DSSC.

Fonte: (BYRANVAND *et al*, 2012).

Esse filmes de alta área superficial de TiO₂ depositado sobre o vidro condutor apresentam uma camada de espessura compreendida entre 10-40 μm, com um diâmetro de partícula entre 5-30 nm. Esses valores são previamente projetados no processo de síntese da nanopartícula e deposição no substrato. A temperatura de exposição do filme depositado fica entorno de 400 °C por um tempo de sinterização médio de 30 minutos, o qual é também previamente projetado para que se forme a fase anatase do filme TiO₂. No final do processo têm-se então características de um semiconductor nanoporoso de

elevada área de superfície que após a sinterização leva-se essa superfície para dopagem com um corante sensibilizador natural ou sintético para posterior montagem da célula, (AGNALDO *et al.*, 2005).

3.4.6 Corante e sinergismo entre corante em células DSSC

A literatura mostra que muitos esforços têm sido empregados no estudo de corantes sensibilizadores, considerando que o corante exerce um papel fundamental na absorção da luz pela célula e na conversão da energia solar em energia elétrica, mas no geral a maior parte dos trabalhos sobre DSSC usam como corantes substâncias que facilmente cedem elétrons devido a necessidade de ceder elétrons para o semicondutor (FEITOSA, 2012).

Considerando que os semicondutores com alto valor de Energia de *gap* apresentam baixo aproveitamento da luz visível, o objetivo da sensibilização dos fotoeletrodos com corante em dispositivos de conversão de energia é o de aumentar a absorção da radiação solar na região visível de forma eficiente, injetar elétrons no semicondutor e aceitar elétrons do par redox presente no eletrólito, repetindo este ciclo sucessivamente. O corante absorve luz e, do estado excitado, injeta elétrons para a banda de condução do semicondutor. Na aplicação em células solares, o corante deve então possuir algumas características importantes como alta estabilidade de se oxidar e se reduzir (redox), sítios capazes de se ancorar na superfície do óxido, capacidade de absorver luz na região do visível e de injetar elétrons na banda de condução do semicondutor antes da desativação do seu estado excitado (GRÄTZEL, 2001; GRÄTZEL, 2004; FEITOSA, 2012).

Já é sabido que as moléculas do corante são a componente chave de uma DSSC, pois é através delas que ocorre aumento da eficiência na DSSC devido suas habilidades para absorver fótons da luz visível. No início da DSSC sua construção envolvia o metal de transição rutênio como sensibilizador devido ao seu amplo campo de absorção da radiação visível e alto ciclo de eficiência de excitação. DSSC com corante de rutênio foi primeiramente relatado em 1991 pela equipe de pesquisa do professor Michael Grätzel, este artificial e pioneiro corante a base de rutênio alcançava uma eficiência de conversão de 7,1%, observa-se sua estrutura química na figura 5. No entanto,

a estrutura desse corante era muito complexa e continha três centros metálicos de rutênio (JIAO *et al*, 2011).

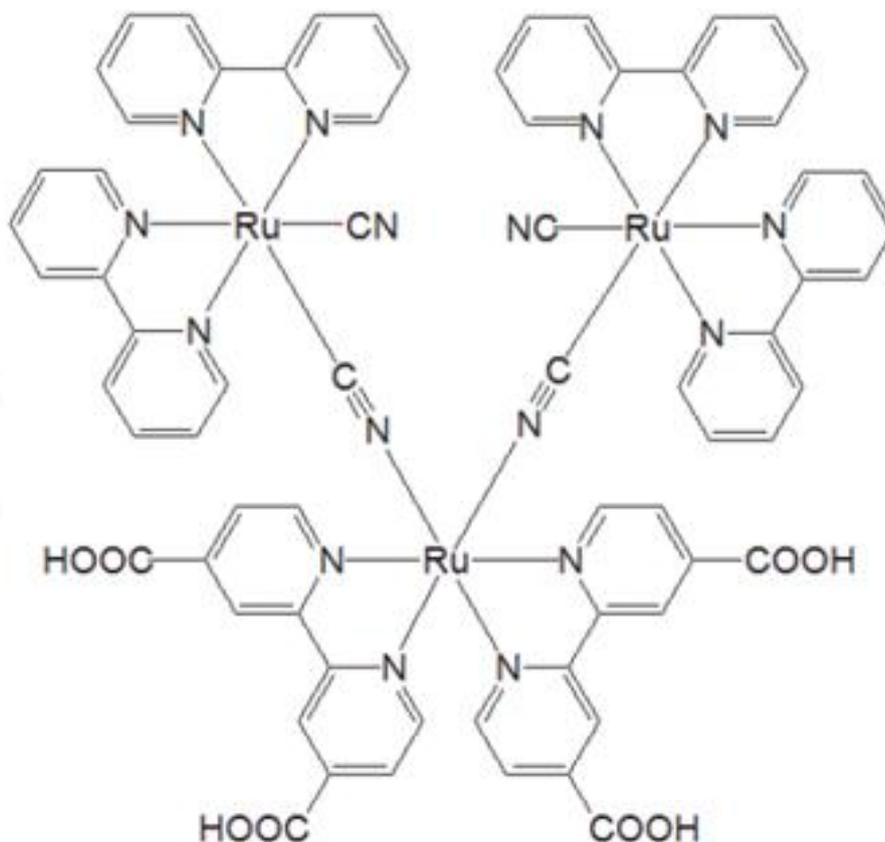


Figura 5 – Estrutura química do corante sintético a base de rutênio desenvolvido em 1991 pela equipe de pesquisa do professor Michael Grätzel.

Fonte: (ITO, 2011).

O maior problema encontrado nessa célula DSSC é o custo elevado do corante a base de rutênio que ficava acima de \$ 1,0 / gr sendo fator limitante da implementação em larga escala, embora já fosse altamente eficaz com o subsequente aperfeiçoamento das pesquisas pela equipe do Professor Michael Grätzel chegando se numa eficiência de conversão de 11%. (JIAO *et al.*, 2011).

A síntese de corantes a base de Rutênio além de cara também gera impacto ambiental significativo e a partir da necessidade de substituição desse sintético e tradicional corante houve varias explorações no âmbito dos corantes naturais no contexto da aplicação de células solares DSSC usando pigmentos obtidos a partir de biomateriais. Vários trabalhos têm enfatizado a exploração de corantes naturais, como cianinas, antocianinas, cianidinas, taninos, clorofila

e seus derivados, carotenoides, betalainas, chalconas e muitos outros extraídos das mais diversas fontes tais como flores, folhas, frutos, raízes, cascas e algas. Esses corantes naturais apresentam processo de extração muito mais rápido, com menor consumo de energia do que o corante a base de rutênio, além de ser uma alternativa ambientalmente amigável para uso em células DSSC. De fato, o único problema na grande maioria no uso destes corantes naturais é o baixo desempenho da célula e a alta taxa de degradação em comparação ao complexo corante a base de rutênio (SHAHID *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2011; CALOGERO, *et al.*, 2014).

Em ambiente natural grande parte da energia solar que atinge a célula é devido aos comprimentos de onda da radiação visível compreendidos no espectro eletromagnético 400 e 700 nm. Assim, um corante deve ser capaz de absorver o maior número possível de comprimentos de onda compreendido pelo espectro visível o que é projetado na síntese dos corantes artificiais. O N3 corante sintético a base de rutênio, por exemplo, que é um corante sintético comercial apresenta grande estabilidade, já que sustenta mais de 108 ciclos de oxidação e o seu espectro é caracterizado, graças a isso, por uma banda de absorção centrada em 530 nm estendendo-se até 750 nm, observa-se estrutura química do N3 na figura 6. Outro tipo de sensibilizador sintético comercial é o N-719 que detém em sua estrutura o elemento rutênio que também exibe tais efeitos. As propriedades de absorção da radiação do largo espectro desse corante sintético são caracterizadas na figura 7, nota-se que os comprimentos de onda em que o N-719 absorve fótons geram um valor elevado de excitação pela maior absorção da radiação na mesma molécula dentro do espectro de radiação visível nos comprimentos de ondas 313, 393 e 533nm (POLIZZOTTI *et al.*, 2012; FEITOSA, 2011).

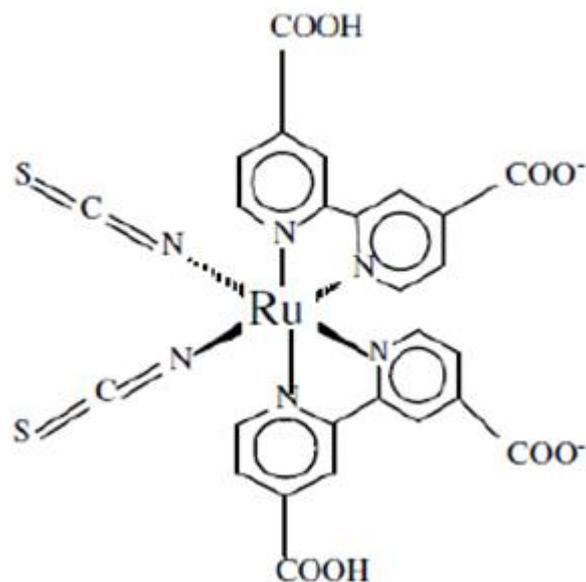


Figura 6 - Estrutura química do corante sintético a base de rutênio nomeado comercialmente como N3.

Fonte: (FEITOSA, 2012).

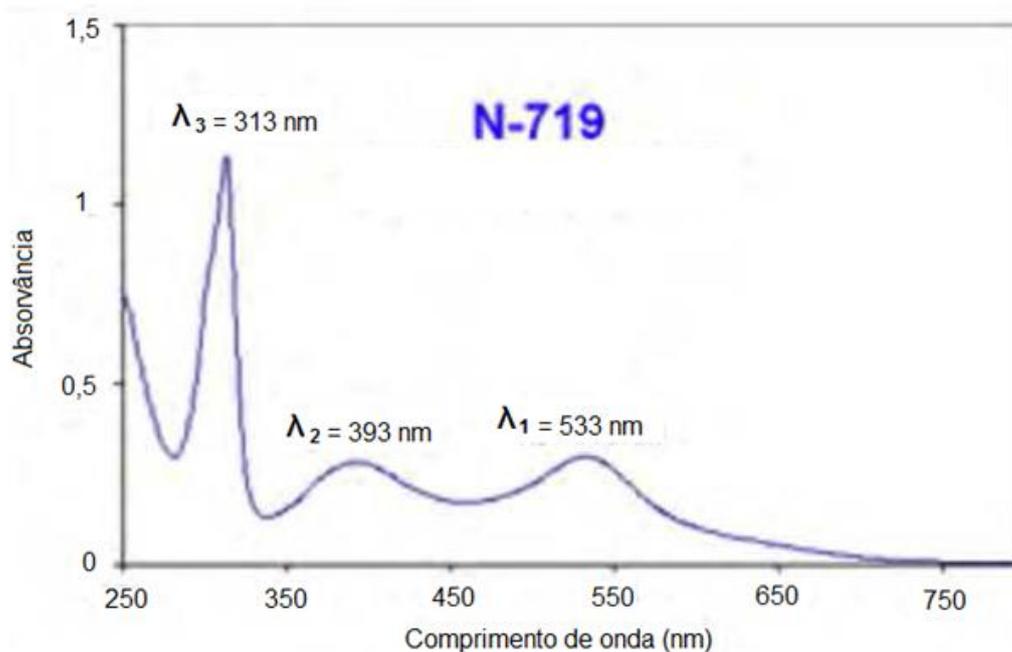


Figura 7 - Espectros de absorção UV-Visível do corante a base de Rutênio comercialmente nomeado como N719.

Fonte: (POLIZZOTI *et al.*, 2012).

Os corantes naturais apresentam em sua estrutura química absorção da energia luminosa em um único comprimento de onda específico dado pela

própria natureza da cor do corante, fato que na grande maioria faz com que o rendimento nas DSSCs seja um rendimento ainda muito baixo se comparado com os funcionais corantes sintéticos que absorvem vários comprimentos de onda simultaneamente conforme caracterizado na figura 7 do corante N-719. O que se investiga na proposição de novas pesquisas referente a corante natural, em paralelo aos sintéticos, são a mistura de corantes sensibilizadores de DSSC para que se gere a funcionalização por uma maior captação da energia da radiação devido a propriedade isolada ou conjunta de cada corante o que é conhecido pela literatura como sinergia ou sinergismo.

O termo sinergia ou sinergismo de forma geral pode ser definido então como o efeito ativo e retroativo do trabalho ou esforço coordenado de vários subsistemas na realização de uma tarefa complexa ou função (CORNING, 1998).

A mistura pela sinergia de corantes naturais em célula DSSC é uma prática que vem sendo investigada cada vez mais, pois corantes vermelhos, amarelos e azuis já foram misturados na tentativa de aumentar o rendimento das células solares por co-sensibilização, interação a qual é ilustrada na figura 8 e 9, no entanto o desempenho não foi discrepante em comparação com um único sensibilizante utilizado (KAZUHIRO *et al.*, 2003). Já outros materiais apresentem comportamento totalmente inverso o que pode ser parcialmente explicado pela estrutura química do biopolímero. Em exemplo, a clorofila e xantofila na proporção de 1:1, extraídos a partir de plantas diferentes, alcançam eficiência de conversão de energia de 15,16% a mais do que o obtido pela superposição das células sensibilizadas por pigmentos individuais (LIU *et al.*, 2006).

A figura 8 abaixo ilustra o processo de co-sensibilização por misturas de corantes de uma estrutura constituída por dois corantes orgânicos (tipo doador aceitador de elétrons) em uma DSSC em um fotoânodo de TiO₂.

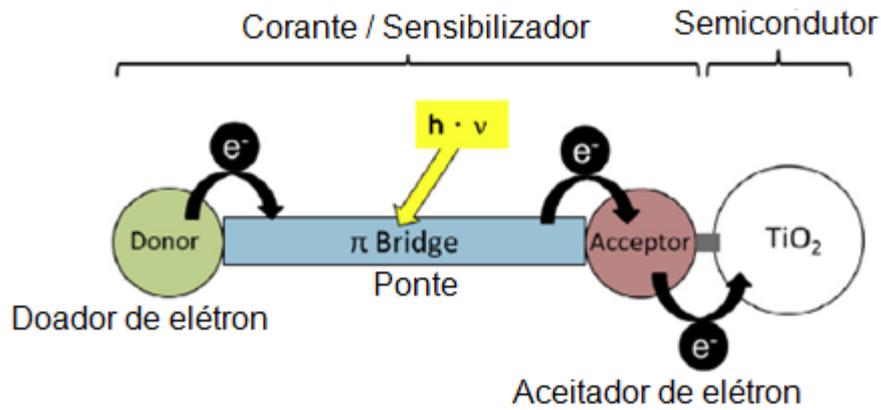


Figura 8 – Co-sensibilização por misturas de corantes, princípio de uma estrutura constituída por dois corantes orgânicos (tipo doador aceitador de elétrons) em uma DSSC em um fotoânodo de TiO_2 .

Fonte: (HUG *et al.*, 2006).

Em um diversificado método a co-sensibilização pode ser produzida por um processo conhecido como subcamadas de corante em DSSC a qual assim apresenta uma forma diferenciada de conduzir a sinergia em comparação a mistura direta dos corantes. Nesse método a co-sensibilização é realizada pela adsorção do corante inicial colocando o eletrodo em imersão por um periodo calculado, a seguir o eletrodo e então conduzido a um processo de lavagem superficial para remoção do corante inicial o que permitirá a adsorção por imersão de um segundo corante em igual processo ao primeiro, sequencialmente ilustrado na figura 9. A justificativa nesse metodo vem a obter o máximo de absoção da radiação visível referente a cada corante de forma concomitantemente na mesma célula (KUMARA *et. al.*, 2013).

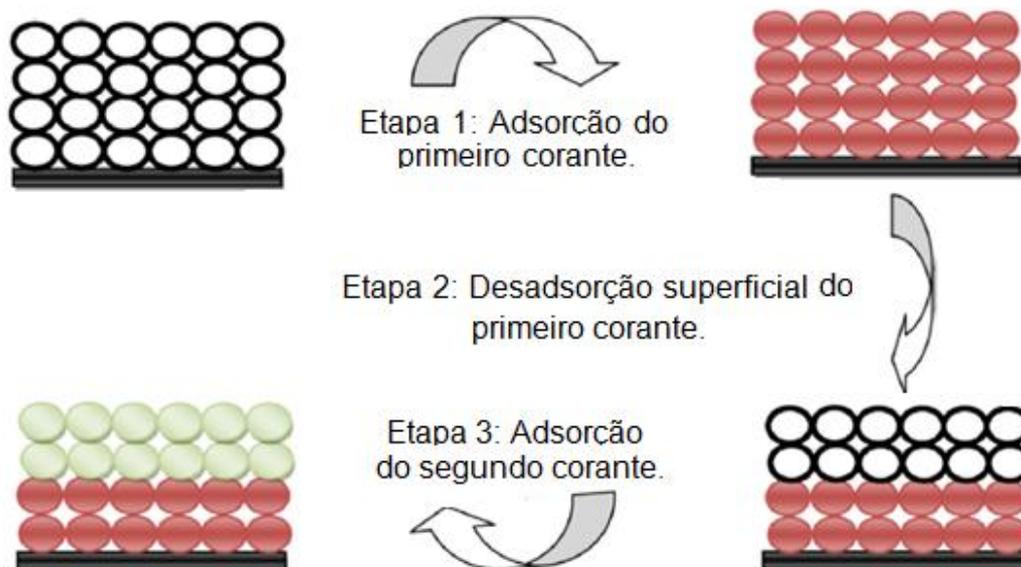


Figura 9 - Co-sensibilização por subcamadas de corantes, Ilustração da adsorção do corante inicial (etapa 1); remoção superficial do corante inicial (etapa 2) e adsorção do final corante (etapa 3).

Fonte: (KUMARA *et al.*, 2013).

4. Metodologia

4.1 Extrações e mistura dos corantes

50 gramas de (B) Beterrabas descascadas, (J) Jamelão retirado da semente e (M) Mirtilo todos cortados em pedaços de aproximadamente 1cm^3 serão manipuladas após conservação por congelamento, colocados em Becker de 250 ml, separadamente cada amostra em solução de 200 ml na concentração 1:1 etanol em água destilada. O Becker será assim todo envolvido por papel alumínio para evitar à evaporação do solvente e coibir à degradação prematura do corante a exposição da radiação visível (400 à 700nm), e a seguir se depositará a sonda ultrassônica dentro do recipiente Becker contendo a referida solução sendo a energia do ultrassom ajustada a 80 W. Subsequente os corantes serão filtrados em papel filme para haver a separação da parte solida já sendo então acondicionada diretamente em frasco de vidro hermético opaco e levado a estoque em freezer a temperatura de 4°C até futura utilização como sensibilizador solar. (SIVAKUMAR *et al.*, 2009; SIVAKUMAR *et al.*, 2010).

A extração dos corantes ocorrerá com a obtenção de 3 distintos corantes sensibilizadores de células DSSC: (B) Beterraba, (J) Jamelão, (M) Mirtilo, e com esses corantes percursores fazer - se - á as suas respectivas misturas com as seguintes proporções : 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1:1 e 1: 1 :1 , respectivamente para então montar as células solares.

4.2 Solução pastosa de puro TiO₂.

Para a solução pastosa de TiO₂ esta será preparada com 1,0 gr de nanopartículas de TiO₂ (P-25 DEGUSSA), 0,1 gr de etil celulose, 6 mL de etanol e 0,5 mL de triton X-100. A utilização do etil celulose se deve pela necessidade de aumentar a viscosidade da emulsão já o Triton X - 100 é empregado como surfactante para evitar aglomeração das nanopartículas do semiconductor. Toda a dispersão passará, posteriormente a definição dos materiais que compõem essa solução de TiO₂, por um processo de ultrasonificação durante um tempo de 30 m para assim garantir uma melhor homogeneidade das partículas (FEITOSA, 2012).

4.3 Preparação do eletrodo com TiO₂, do Pt contra eletrodo e do eletrólito

Primeiramente para deposição do filme de TiO₂ e Pt se realizará sobre o substrato de vidro condutor recoberto com película de SnO₂ com resistência de 15 Ohm/cm² e transparência de 80% da radiação visível, com dimensões 3cm por 2cm, um processo de limpeza superficial, no proposito de ativar a superfície, com os seguintes solventes: Acetona, etanol e água destilada, respectivamente. Esses substratos serão mantidos imersos por 10m em banho de ultrassom em cada solvente separadamente e posteriormente serão lavados em água destilada seguido a condução de tratamento térmico em estufa por 30m a 80°C (HEMALATHA *et al.*, 2012).

A seguir então os filmes de TiO₂ e Pt serão depositados sobre uma parte de área de 1 cm² do substrato com espessura de filme de 10 µm por meio da técnica de *silk screen* utilizando uma tela de poliéster de malha de 0,8mm contendo 150 fios por cm² (CALOGERO *et al.*, 2014); a solução pastosa de TiO₂ depositada no substrato sofrerá um processo de sinterização a 450 ° C em

atmosfera oxidante durante 30 min para promover a remoção das cargas orgânicas e obter a interconexão das nanopartículas de TiO_2 (HEMALATHA *et al.*, 2012). Após a formação do filme nanoparticulado de TiO_2 , como etapa subsequente do eletrodo se fará a imersão no tempo de 24 hs nos corantes Beterraba (B); Jamelão (J) e Mirtilo (M), e suas misturas nas seguintes proporções: 0,5(B) : 0,5(J) ; 0,5(B) : 0,5(M) ; 0,5(J) : 0,5(M) e 0,33(B) : 0,33(J) : 0,33(M). Em contra partida a construção do contra eletrodo usar-se-á também o método de deposição de filme *silk screen* com a pasta de platina (platisol T/SP, Solaronix) em um substrato de SnO_2 com resistência de 15 Ohm/cm^2 e transparência de 80% da radiação visível, nesse substrato se fará primeiro o processo de limpeza superficial, no proposito de ativar a superfície, com os seguintes solventes: acetona, etanol e água destilada, respectivamente, imersos por 10m em banho de ultrassom em cada solvente separadamente seguido a tratamento térmico em estufa por 30m a 80°C e após aplica-se a pasta de platina pela técnica *silk screen* levando subsequentemente esse contra eletrodo a mufla na temperatura de 400°C por 30 min (HEMALATHA *et al.*, 2012 ; KUSHWAHA *et al.*,2013).

Na formação do eletrólito da célula se terá como composição química 0,2 M de iodeto de lítio e 0,02 M de diiodeto em carbonato de propileno (KUSHWAHA *et al.*,2013).

4.4 Montagem da célula DSSC

Para a montagem da célula será utilizado espaçadores isolantes de vidro em longas tiras que serão colados nas quatro bordas da placa de base de vidro condutor na parte inferior desta. Este espaçador manterão uma distância mínima de 0,5 cm entre fotoeletrodo e contra-eletrodo o que permita a injeção de eletrólito. O eletrólito líquido de (IL/ I_2) é então vertido através dos orifícios finos feito na placa de Pt, cuidadosamente então expele-se o ar interno pela injeção desse liquido e na selagem do orifício se obtém se a DSSC laboratorial. Para o ensaio fotoelétrico desta célula foi utilizada luz incidente de 100 mW/cm^2 (AM 1,5) sobre uma área ativada 1 cm^2 da célula ativa (KIMPA *et al.*, 2012).

5. Fluxograma do processo de obtenção da célula DSSC

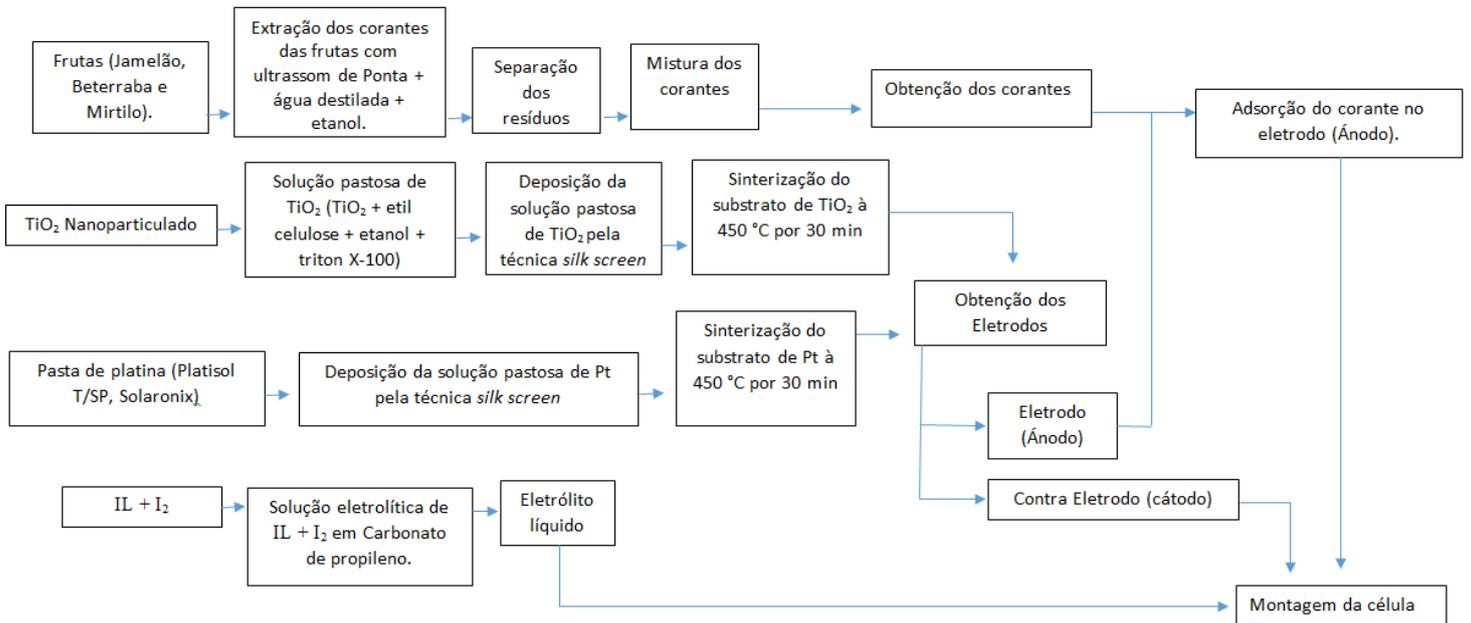


Figura 10 - Fluxograma do processo de obtenção de célula solar tipo DSSC obtidas a partir dos corantes naturais e suas misturas.

Fonte: Pelo autor.

6. Artigo 1

Mistura entre corantes naturais sensibilizadores de nanopartículas de TiO₂ para aplicação em sistema fotovoltaico.

Mixture of sensitizing dyes of natural TiO₂ nanoparticles for use in photovoltaic system.

Luiz Gilberto Konrath Júnior^{a,b}, Rogério Almeida Gouvêa^b, Ricardo Marques Silva^{a,b}, Sérgio da Silva Cava^{a,b*}, Patrícia Diaz de Oliveira^b, Cristiane Raubach Ratmann^b.

PPGCEM, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Felix da Cunha, 809, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

CCAF, Crescimento de Cristais Aplicados em Fotônica, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Felix da Cunha, 809, CEP 96010-900, Pelotas, RS, Brasil.

sergiocava@gmail.com

* A quem a correspondência deverá ser endereçada.

^a PPGCEM, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

^b CCAF, Crescimento de Cristais Aplicados em Fotônica.

Resumo

Neste trabalho todos os fotoanodos de TiO₂ da célula solar de Michael Grätzel (DSSC) foram sensibilizados com corantes extraídos de fontes naturais: Beterraba (*Beta vulgaris esculenta*), Jamelão (*Syzygium cumini*) e Mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e suas misturas. Os corantes (B) Beterraba, (J) Jamelão e (M) Mirtilo foram testados isoladamente e em misturas na mesma proporção 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1:1 e 1: 1 :1 , respectivamente a fim de verificar o sinergismo gerado pela interação do biopolímeros na sensibilização da célula solar formada. Os pigmentos foram assim caracterizados por espectrofotometria de UV-visível e o filme nanoestruturado de TiO₂ foi caracterizado por (MEV) microscopia eletrônica de varredura e, logo montadas as células foram testados fotoeletricamente aos parâmetros I_{cc}, V_{ca}, , FF e η. Em suma, entre todas as células construídas a (η) eficiência de conversão mínima e máxima foi de 1,61% a 2,11% para o (J) Jamelão e (B) Beterraba respectivamente, mesmo assim nenhuma mistura apresentou (η) eficiência de conversão superior ao corante natural (B) Beterraba. Ocorreu sinergismo

químico somente na mistura (J+M) Jamelão e Mirtlo com (η) eficiência de fotoconversão de 1,85 % sendo numericamente maior que a eficiência de conversão do (η) do (J) Jamelão 1,61 % e do (M) Mirtlo 1,76%.

Palavra chave : Corante naturais, Célula solar, TiO_2 , mistura.

1. Introdução

A célula fotovoltaica de terceira geração conhecida como célula solar de *Grätzel* ou *Dye Sensibilization Solar Cell* (DSSC) vem ganhando destaque devido a sua alta eficiência em laboratório, facilidade de fabricação e grande disponibilidade dos materiais envolvidos em sua construção e, além disso, possui composição não tóxica ⁽¹⁾. Desenvolvida em 1991 por Michael Grätzel na *École Polytechnique*, na Suíça, estes dispositivos representam uma mudança significativa a partir das células solares de silício típicas. Ao contrário das células de junção P e N, o seu princípio de funcionamento é muito parecido com o processo de fotossíntese realizado pelas plantas ⁽²⁾.

A maioria das células solares comerciais utilizadas são de silício (monocristalino, policristalino e amorfo) devido a vasta disponibilidade desse elemento químico na natureza, e graças a esse fator, a tecnologia do silício para células solares atingiu um considerável estado de perfeição, o que permite atingir a (η) eficiência de conversão de quase 28% se feitas de silício monocristalino⁽³⁾. Na verdade, a produção mundial de energia fotovoltaica é dominada por células de silício policristalino, representando 94% do mercado mundial ⁽⁴⁾.

Sobre tudo as (DCCS) são células solares baseadas em semicondutores orgânicos ou sintéticos. Estas células detém eficiência na média de 11% no entanto, elas são baratas e fáceis de obter, o que é um ponto muito atrativo para produção em escala industrial ⁽³⁾. Além disso, os seus materiais podem ser depositados sobre substratos flexíveis, o que alarga ainda mais as suas possíveis aplicações ⁽⁵⁾.

Aumentar a eficiência das células solares fotoeletroquimicamente sensibilizadas por corante (DSSC) é o caminho mais correto a trilhar para viabilizar a utilização quanto a custo benefício das células fotovoltaicas tradicionais.

Para isso sabe-se que dentre os indispensáveis materiais que fazem parte da construção de uma (DSSC), o corante é o material determinante para que se tenha uma boa conversão fotovoltaica, pois é a partir da excitação deste pela luz, que se dá a geração de eletricidade no fotoeletrodo ⁽⁶⁾.

O corante é o coração de uma (DSSC), funciona em muito como a clorofila na fotossíntese de uma célula vegetal. Este corante é normalmente um complexo organometálico sintético à base de rutênio, os quais são bem complexos, mas alcançam uma eficiência superior a 10%; recentemente, o grupo do professor Michael Grätzel e colaboradores relataram uma (DSSC) utilizando corante de rutênio (Z991) que atingiu uma eficiência de conversão de 12,3% sobre luz incidente de 100 mW/cm² (AM 1,5), ainda assim o roteiro da tecnologia para (DSSC) visa desenvolver células com 20% de eficiência nos próximos 10 anos⁽⁷⁾. De toda forma esse corante sensibilizador é o responsável pela colheita dos fótons e logo que um fóton atinge o corante, um elétron é excitado do estado fundamental (HOMO) *highest occupied molecularorbital* para o primeiro estado animado (LUMO) *lowest unoccupied molecular orbital*, deixando para trás um buraco. Em outras palavras, o corante é responsável pela geração de uma excitação ⁽⁸⁾.

Corantes naturais podem ser utilizados como sensibilizadores igualmente como corantes sintéticos a base de rutênio, porém apresentam eficiência de conversão de energia moderada. A clorofila que é um corante natural, por exemplo, apresenta conversão de energia de mais de 4% e o Monascus, um tipo de corante amarelo rende numa eficiência de conversão de 2,3%. Ainda que haja grande variedade de corantes naturais disponíveis, outros não produzem eficiências de conversão de energia acima de 2% embora alguns corantes sejam capazes de deter uma eficiência de conversão de energia acima desse valor⁽⁹⁾. Corantes vermelhos, amarelos e azuis em mistura já foram investigados na tentativa de aumentar o rendimento das células solares por co-sensibilização, no entanto o desempenho não foi discrepante em comparação com um único sensibilizante utilizado⁽¹⁰⁾. Embora algumas misturas não apresentem diferença significativa de rendimentos o emprego da clorofila e xantofila em mistura 1:1, extraídos a partir de plantas diferentes,

gerou (η) eficiência de conversão de energia de 15,16% a mais do que o obtido pelas células sensibilizadas por pigmentos individuais ⁽¹¹⁾.

O método para realizar a co-sensibilização é a ação singela da mistura proporcionada dos corantes iniciais, pois é a forma como as moléculas de corante natural interagem umas com as outras influenciando a absorção UV-visível do biopolímero formado. Esta metodologia é justificada como uma forma de atingir a máxima absorção de radiação de luz visível na mesma célula⁽¹²⁾.

Polímeros naturais extraídos dos frutos (J) Jamelão e (M) Mirtilo apresentam como estrutura química principal o polímero antocianina que é largamente utilizada como sensibilizador de células (DSSC), as antocianinas são encontradas em frutas e plantas sendo responsáveis pela coloração avermelhada e rosea. Misturas de antocianinas já foram investigadas como sensibilizadores de (DSSC) e apresentaram rendimento superior em comparação ao seu emprego isolado. Outro corante sensibilizador largamente utilizado é a molécula química betanina contida no legume beterraba ^{(12), (13)}.

Seguindo a recente tendência em aumentar a eficiência das (DSSCs) através de corantes naturais, este trabalho emprega como sensibilizador corantes naturais extraídos de (B) beterraba (*Beta vulgaris esculenta*), (J) Jamelão (*jamelon Jambolão*), (M) Mirtilo (*Vaccinium myrtillus*) e suas misturas nas diferentes concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, respectivamente, a investigação da (η) eficiência de fotoconversão de luz solar em eletricidade.

2. Materiais e métodos.

2.1 Extrações e mistura dos corantes.

50 gramas de (B) Beterrabas descascadas; (J) Jamelão retirado da semente e (M) Mirtilo todos cortados em pedaços de aproximadamente 1cm³ serão manipuladas após conservação por congelamento, colocados em Becker de 250 ml, separadamente cada amostra em solução de 200 ml na concentração 1:1 etanol em água destilada. O Becker será assim todo envolvido por papel alumínio para evitar a evaporação do solvente e coibir a degradação prematura do corante a exposição da radiação visível (400 à

700nm), e a seguir se depositará a sonda ultrassônica dentro do recipiente Becker contendo a referida solução sendo a energia do ultrassom ajustada a 80 W. Subsequente os corantes serão filtrados em papel filme para haver a separação da parte sólida já sendo então acondicionada diretamente em frasco de vidro *hermético opaco e levado a estoque em freezer a temperatura de 4°C até futura utilização como sensibilizador solar*⁽¹⁴⁾.

A extração dos corantes ocorrerá com a obtenção de 3 distintos corantes sensibilizadores de células DSSC : (B) Beterraba; (J) Jamelão e (M) Mirtilo, e com esses corantes percursos fazer - se - á as suas respectivas misturas com as seguintes proporções 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1 :1 , respectivamente para então montar as células solares.

2.2 Solução pastosa de puro TiO₂

Para a solução pastosa de TiO₂ esta será preparada com 1,0 gr de nanopartículas de TiO₂ (P-25 DEGUSSA), 0,1 gr de etil celulose, 6 mL de etanol e 0,5 mL de triton X-100. A utilização do etil celulose se deve pela necessidade de aumentar a viscosidade da emulsão já o Triton X - 100 é empregado como surfactante para evitar aglomeração das nanopartículas do semicondutor. Toda a dispersão passará, posteriormente a definição dos materiais que compõem essa solução de TiO₂, por um processo de ultrasonificação durante um tempo de 30 m para assim garantir uma melhor homogeneidade das partículas⁽⁶⁾.

2.3 Preparação do eletrodo com TiO₂, do Pt contra eletrodo e do eletrólito.

Primeiramente para deposição do filme de TiO₂ e Pt se realizará sobre o substrato de vidro condutor recoberto com película de SnO₂ com resistência de 15 Ohm/cm² e transparência de 80% da radiação visível, com dimensões 3cm por 2cm, um processo de limpeza superficial, no propósito de ativar a superfície, com os seguintes solventes: Acetona, etanol e água destilada, respectivamente. Esses substratos serão mantidos imersos por 10m em banho de ultrassom em cada solvente separadamente e posteriormente serão lavados

em água destilada seguido a condução de tratamento térmico em estufa por 30m a 80°C⁽¹⁵⁾.

A seguir então os filmes de TiO₂ e Pt serão depositados sobre uma parte de área de 1 cm² do substrato com espessura de filme de 10 µm por meio da técnica de *silk screen* utilizando uma tela de poliéster de malha de 0,8mm contendo 150 fios por cm² ⁽¹⁶⁾; a solução pastosa de TiO₂ depositada no substrato sofrerá um processo de sinterização a 450 ° C em atmosfera oxidante durante 30 min para promover a remoção das cargas orgânicas e obter a interconexão das nanopartículas de TiO₂ ⁽¹⁵⁾. Após a formação do filme nanoparticulado de TiO₂, como etapa subsequente do eletrodo se fará a imersão no tempo de 24 hs nos corantes (B) Beterraba; (J) Jamelão e (M) Mirtilo, e suas misturas nas seguintes proporções: 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: :1. Em contra partida a construção do contra eletrodo usar-se-á também o método de deposição de filme *silk screen* com a pasta de platina (platisol T/SP, Solaronix) em um substrato de SnO₂ com resistência de 15 Ohm/cm² e transparência de 80% da radiação visível, nesse substrato se fará primeiro o processo de limpeza superficial, no proposito de ativar a superfície, com os seguintes solventes: acetona, etanol e água destilada, respectivamente, imersos por 10m em banho de ultrassom em cada solvente separadamente seguido a tratamento térmico em estufa por 30m a 80°C e após aplica-se a pasta de platina pela técnica *silk screen* levando subsequentemente esse contra eletrodo a mufla na temperatura de 400°C por 30 min ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁷⁾.

Na formação do eletrólito da célula se terá como composição química 0,2 M de (IL) iodeto de lítio e 0,02 M de (I₂) diiodeto em carbonato de propileno⁽¹⁷⁾.

2.4 Montagem da célula DSSC

Para a montagem da célula será utilizado espaçadores isolantes de vidro em longas tiras que serão colados nas quatro bordas da placa de base de vidro condutor na parte inferior desta. Este espaçador manterão uma distância mínima de 0,5 cm entre fotoeletrodo e contra-eletrodo o que permita a injeção de eletrólito. O eletrólito líquido de (IL/ I₂) é então vertido através dos orifícios finos feito na placa de Pt, cuidadosamente então expelle-se o ar interno pela

injeção desse líquido e na selagem do orifício se obtém se a (DSSC) laboratorial. Para o ensaio fotoelétrico desta célula foi utilizada luz incidente de 100 mW/cm^2 (AM 1,5) sobre uma área ativada 1 cm^2 da célula ativa ⁽¹⁸⁾.

2.5 Cálculo do parâmetro fotoelétrico

2.51 Fator de preenchimento (*FF*)

O Fator de Forma ou Fator de Preenchimento (*FF*) é um parâmetro matemático definido como a razão entre (*P*_{max}) a potência máxima que é o produto da corrente máxima (*I*_{max}) e a tensão de máxima (*V*_{max}) da célula, pelos os índices de (*V*_{ca}) voltagem de circuito aberto e (*I*_{cc}) corrente de curto-circuito da célula; que determina a Potência Máxima real da célula fotovoltaica conforme a equação 1 abaixo.

$$FF = \frac{I_{\text{max}} \times V_{\text{max}}}{I_{\text{cc}} \times V_{\text{ca}}} \quad (1)$$

2.51 Eficiência de fotoconversão (η).

A eficiência de conversão de energia da célula (η) é definida como a razão entre produto da corrente máxima (*I*_{max}) e a tensão de máxima (*V*_{max}) pela energia incidente do fóton que chega a célula solar a qual é convertida em energia elétrica. A eficiência de fotoconversão da energética é dada pela representada pela equação 2 abaixo.

$$\eta = \frac{I_{\text{max}} \times V_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} \quad (2)$$

Onde o *P*_{in} é a energia do fóton incidente.

3. Resultados

3.1 UV- Visível análise

As figuras 1 e 2 são gráficos de espectroscopia de UV-Visível do corante extraído (J) Jamelão, (B) Beterraba e (M) Mirtilo e suas respectivas misturas nas diferentes concentrações 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1:1 e 1: 1: 1.

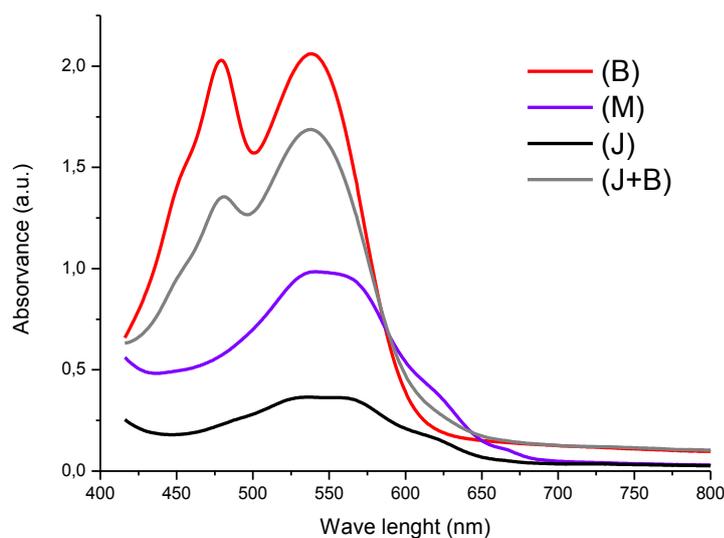


Figura 11 - UV-Visível espectroscopia do corante (J) Jamelão, (B) Beterraba, (M) Mirtilo e a mistura (J + B) Jamelão e Beterraba a qual apresenta maior índice de absorção UV- Visível entre todas as misturas sintetizadas.

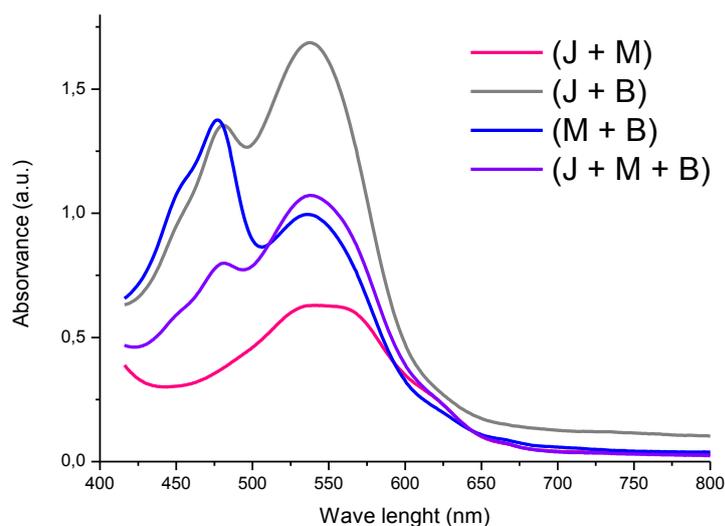


Figura 12 - UV - Vísivel espectroscopia das misturas dos corantes (J) Jamelão, (B) Beterraba e (M) Mirtilo nas respectivas concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, respectivamente.

Na figura 1 como pode ser observado, a partir das curvas, o valor máximo do pico de absorção, ocorreu a molécula betanina da (B) beterraba no comprimento de onda de 480 e 530 nm⁽¹⁴⁾; em segundo escala numérica de absorção da radiação o valor do pico de absorção ocorreu no comprimento de onda 555 nm característico da molécula antocionina do corante mirtilico. Também pode-se observar pelo gráfico que o fruto (J) jamelão apresenta a absorção máxima no pico 540 nm no entanto sua absorvância é a menor entre os corantes obtidos. A figura 1 mostra claramente que as propriedades de absorção dos corantes extraídos destes dois frutos são, obviamente, semelhantes compreendidos na gama de comprimento de onda de 540 nm a 555 nm caracterizando-as como antocioninas⁽¹⁹⁾, enquanto que o corante extraído do legume apresenta dois picos absorção 480 e 530 nm no qual este está consideravelmente deslocado da absorção característica da antocionina, comprovando assim a característica de absorção do polímero betanina extraída do legume⁽¹⁴⁾. No mesmo gráfico a mistura do corante (J) Jamelão e (B) Beteraba sintetizada na concentração 1:1, claramente descreve a interposição

dos picos de absorção e comprova o melhor índice de absorção do Fotón entre todos os polímeros naturais misturados ⁽¹⁹⁾.

Na Figura 2 o gráfico de todas as misturas, destaca-se o maior pico de absorção da radiação UV-Visível da mistura (J+B) Jamelão e Beterraba no comprimento de onda 480 e 540 nm sendo uma replica perfeita da curva de absorção do corante Beterraba ilustrado na figura 1, mas pela exclusiva comparação a absorvância ainda sendo uma replica continua a ser inferior na absorção do Fotón. As misturas (M+B) Mirtilo e Beterraba e (J+M+B) Jamelão, Mirtilo e beterraba apresentam no gráfico um ponto de interseção no comprimento de onda 510nm e uma sobreposição da curva de absorção constituindo toda a faixa UV-Visível até os 800nm. Outra observação importante que pode ser claramente notada encontra-se na mistura (J+M) Jamelão e Mirtilo, pois não houve uma representativa absorção em comparação ao corante Mirtilo processado, ver Fig 1 e Fig. 2. Já a mistura Mirtilo e Beterraba (M + B) necessariamente deveria apresentar um melhor índice de absorção do que a mistura Jamelão e Beterraba (J+B) pois os picos de absorção e a intensidade gerados pelas misturas são na sua integra intermediários aos apresentados pelos corantes naturais primários o que confirma a redução drástica na captação do fóton pela mistura (J+M) Jamelão e Mirtilo ^{(19), (12)}.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 3 é uma micrografia de (MEV) microscópica eletrônica de varredura do filme nanoestruturado de TiO₂ obtido, aumentada 5.000 vezes.

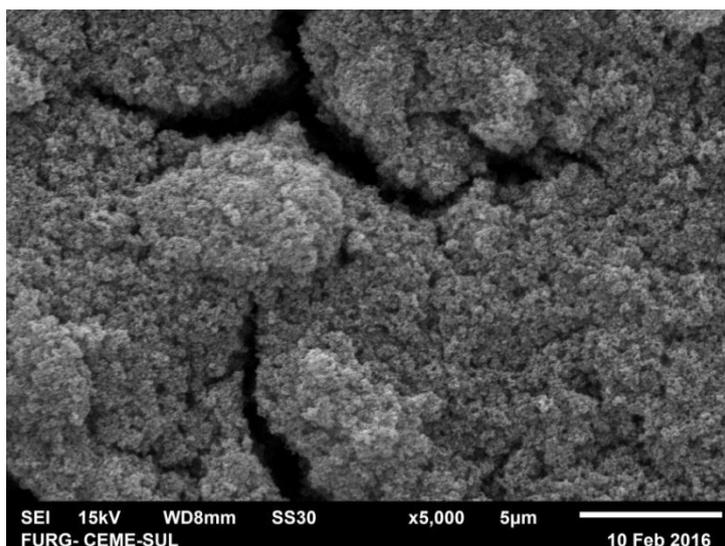


Figura 13 - Imagem superficial obtida de um (MEV) microscópio eletrônico de varredura do SnO₂ vidro revestido com TiO₂, após o processo de sinterização a 450°C por 30 minutos.

A área superficial do TiO₂ nanocristalino é de grande importância no desempenho da célula (DSSC). Em um eletrodo planar, a quantidade de fótons excitados é baixa por causa da baixa absorção do corante, em função de sua pequena área superficial. Em filmes com alta porosidade, de poucos micrômetros de espessura, se o grau de porosidade for adequado, a área superficial disponível para a adsorção do corante será muito maior ⁽¹⁾. A Figura 3 é uma microscópica eletrônica de varredura do filme obtido de TiO₂ obtido aumentada 5.000 vezes, a micrografia revela que o filme não está homogêneo em alguns pontos possuindo buracos e rachaduras, necessitando de aprimoramento na confecção do filme, porém o desempenho do óxido formado (TiO₂) foi significativo na pesquisa visto que se obteve um excelente efeito de fotoconversão para os corantes (J) jamelão, (B) Beterraba e (M) Mirtilo e suas respectivas misturas como apresentado na tabela 1, com a (η) eficiência de fotoconversão máxima de 2,11% para a (B) Beterraba e 2,05% a mistura (M+B) Mirtilo e Beterraba.

3.3 Parâmetros fotoelétricos da (DSSC)

A Tabela 1 compara os parâmetros fotoeletroquímicos (I_{cc}) corrente de curto-circuito, (V_{ca}) tensão de circuito aberto, (FF) fator de preenchimento e (η)

eficiência de conversão de energia das (DSSCs) sensibilizadas pelos corantes naturais (J) Jamelão, (B) beterraba e (M) Mirtilo e suas misturas, em concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1,

Tabela 1 - Parâmetros fotoeletroquímicas das células sensibilizadas com extratos naturais (J) Jamelão, (B) beterraba e (M) Mirtilo e suas misturas, em concentrações de 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, respectivamente.

Corantes	Icc (mAcm ⁻²)	Vca (mV)	FF%	η %
J	1,02	450	35,17	1,61
B	2,42	390	22,4	2,11
M	1,12	400	39,38	1,76
J+B	1,74	410	26,62	1,90
J+M	1,95	380	24,92	1,85
M+B	1,55	430	30,74	2,05
M+B+J	1,82	402	22,45	1,64

Na tabela 1 o melhor desempenho apresentado foi exibido pela célula sensibilizada pelo corante natural (B) Beterraba que mostrou eficiência de (η) fotoconversão de 2,11%, com (Vca) tensão de circuito aberto de 390 mV, (Icc) corrente curto-circuito de 2,42 mAcm⁻² e (FF) fator de preenchimento de 22,4 % sob a irradiação de 100 mW/cm²

Os parâmetros fotoeletroquímicos das células sensibilizadas com corantes de (J) Jamelão e (M) Mirtilo extraídos desempenharam inferior eficiência de conversão (η) em comparação com a célula de (B) Beterraba, no entanto não apresentaram diferenças significativas entre si, o valor calculado médio entre esses dois corantes para a eficiência de conversão (η) foi de 1,68 % e diferença (Δ) de 0,15%; tensão média de circuito aberto (Vca) de 425 mV e (Δ) de 50 mV; corrente curto-circuito (Icc) de 1.07 mAcm⁻² e (Δ) de 0,1 mA cm⁻²; fator de preenchimento médio de (FF) 37.27% e (Δ) de 4.21 % unidades sob a irradiação de 100 mW/cm².

Entre as misturas dos corantes naturais o parâmetro fotoeletroquímico rendimento (η) da célula sensibilizada com a mistura (M+B) Mirtilo e Beterraba apresentou a melhor (η) eficiência de conversão de 2,05 %, dentre todas as

outras células sensibilizadas com as misturas sintetizadas (J+B), (J+M) e (M+B+J).

Em comparação as DSSCs sensibilizadas pelos corantes naturais e suas misturas ocorreu sinergismo ⁽¹¹⁾ somente na mistura (J+M), visto que sua (η) eficiência de conversão de 1,85 % é numericamente maior que a (η) eficiência de conversão do (J) Jamelão de 1,61 % e (M) Mirtilo de 1,76%. Entre todos os corantes naturais e misturas obtidos, o corante (J) Jamelão sensibilizador da célula (DSSC) apresentou a menor (η) eficiência de conversão de 1,61%.

4. Conclusão

1 - O Fotoanodo sensibilizado foi caracterizado por microscopia de varredura, os corantes sintetizados foram ensaiados por UV- visível espectroscopia e a célula solar resultante foi ensaiada fotoeletricamente a obtenção dos parâmetros (I_{cc}) corrente de curto-circuito, (V_{ca}) tensão de circuito aberto, (FF) fator de preenchimento e (η) eficiência fotoconversão.

2 - Os corantes naturais (B) Beterraba, (J) Jamelão e (M) Mirtilo e suas misturas nas proporções 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, usadas como sensibilizadores de (DSSCs) apresentaram (η) eficiência de fotoconversão mínima de 1,61 % para o (J) Jamelão e máxima para a (B) Beterraba de 2,11 % , sendo que nenhuma mistura apresentou desempenho superior ao corante natural (B) Beterraba.

3- Entre as misturas, (J+B) Jamelão e Beterraba apresentou o maior índice de absorção da radiação UV-Visível no comprimento de onda 540 nm.

4- Houve sinergismo químico somente na mistura (J+M) Jamelão e Mirtilo, visto que sua eficiência de fotoconversão (η) de 1,85 % é numericamente maior que a (η) eficiência de fotoconversão do (J) Jamelão de 1,61 % e do (M) Mirtilo de 1,76%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo financiamento desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) por incentivar a inovação e pesquisa no Brasil e no exterior.

Bibliografia

- (1) POLIZZOTTI, A.; SCHUAL-BERKE, J.; FALSGRAF, E. and JOHAL, M. (2012). Investigating New Materials e Architectures for Grätzel Cells, Third Generation Photovoltaics, Dr. Vasilis Fthenakis (Ed.), ISBN: 978-953-51-0304-2, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/third-generation-photovoltaics/investigatingnew-materials-and-architectures-for-gr-tzel-cells>.
- (2) GRÄTZEL, M. e O'REGAN, B. (1991). A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye sensitized Colloidal TiO₂ Films. *journal: Nature* v. 353, nº 6346, p. 737-740, 1991.
- (3) GREEN, M.A; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. and DUNLOP, E.D.(2011). Solar Cells Efficiency Tables (Version 38), *journal: Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2011; v. 19 p.565-572, 2011.
- (4) HILLHOUSE, H.W. e BEARD, M.C.(2009) Solar Cells from Colloidal Nanocrystals: Fundamentals, Materials, Devices, and Economics. *Journal: Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2009; v.14, p 245-259, 2009.
- (5) HORLEY, P.P.; JIMÉNEZ, L. L.; GARCÍA, S.A P.; QUINTANA, J. Á.; VOROBIEV, Y.V.; BON, R. R.; MAKHNIY, V.P. e HERNÁNDEZ, J. G. (2013). Thin Film Solar Cells: Modeling, Obtaining and Applications, Application of Solar Energy, Prof. Radu Rugescu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0969-3, InTech, DOI: 10.5772/54058. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/application-of-solar-energy/thin-film-solar-cells-modeling-obtaining-and-applications>.
- (6) FEITOSA, A. V. (2012). Estudo de novos corantes naturais fotoexcitáveis como sensibilizadores em células solares (2012). 75 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Faculdade de Ciências Físicas Aplicadas Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em :http://www.fisica.uece.br/macfa/dissertacoes/arquivos/2011_alexandra_de_vasconcelos_feitosa.pdf.> Acesso em: 25 jun. 2014.

- (7) RATURI, A. e FEPULEAI, Y. (2010). Photosynthesis in a test tube- dye sensitized solar cells as a teaching tool. *Jornal: Renewable Energy*, v. 35, n°. 5, p. 1010-1013, 2010.
- (8) AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V; CRESSONI, J.C. e VISWANATHAN, G.M. (2005). Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista: Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n°. 1, p. 77-84, 2005.
- (9) ITO, S. (2011). Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/investigation-of-dyes-for-dye-sensitized-solar-cells-ruthenium-complex-dyes-metal-free-dyes-metal-co>.
- (10) KAZUHIRO, S.; SHINGO, T. and TOHRU, M. (2003). Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with cyanine and merocyanine organic dyes. *Jornal: Solar Energy Mater Solar Cells*, v.80, p. 47-71, 2003.
- (11) LIU, B.; ZHAO, X. and LUO, W.(2006). The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. *Jornal: Dyes and Pigments*, v. 76, n. 2, p. 327-331, 2006.
- (12) KUMARA, N.T.R.N.; EKANAYAKE, P.; LIM, A.; LIEW, L. Y. C.; SKANDAR, M.; MING, L. C.; SENADEERA, G.K.R. (2013). Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. *Jornal: Journal of Alloys and Compounds*, v. 581, p. 186-191, 2013.
- (13) ANDRADE L. O. M. e POLO A. S.(2009). Células solares nanocristalinas sensibilizadas por antocianina de Jambolão. I workshop de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia / Química - UFABC realizado em 02 a 04 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://sqbf.ufabc.edu.br/fot/files/workshopctq2.pdf>. Acesso em: 19 de set. 2015.
- (14) SIVAKUMAR, V.; VIJAEESWARRI, J. ; ANNA, J. L and SWAMINATHAN G.(2009). Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather. *Jornal: Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, n. 6, p. 782-789, 2009.
- (15) HEMALATHA K.V.; KARTHICK S.N.; RAJ C. J.; HONG N.-Y.; KIM S.-K. e KIM H.-J. (2012). Performance of *Kerria japonica* and *Rosa chinensis* flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Jornal: Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 96, p. 305–309, 2012.
- (16) CALOGERO, G.; CITRO, I.; DI MARCO, G.; MINICANTE, S. A.; MORABITO, M.; GENOVES, G. (2014). Brown seaweed pigment as a dye source for photoelectrochemical solar cells. *Jornal: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 117, p. 702-706, 2014.

(17) KUSHWAHA, R.; SRIVASTAVA, P. e BAHADUR, L. (2013). Natural Pigments from Plants Used as Sensitizers for TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Energy*, v. 2013, n°. 1, p. 0-8, 2013.

(18) KIMPA M. I.; MOMOH M.; ISAH K. U.; YAHYA H. N. e NDAMITSO M. M.(2012). Photoelectric Characterization of Dye Sensitized Solar Cells Using Natural Dye from Pawpaw Leaf and Flame Tree Flower as Sensitizers. *Journal: Materials Sciences and Applications* v. 3, p. 281-286, 2012.

(19) CHANGA H.; WUB H.M.; CHENC T.L.; HUANGD K.D.; JWOE C.S. and LOA Y.J. (2014). Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from spinach and ipomoea. *Journal: Journal of Alloys and Compounds*, v.495, p.606-610, 2014.

7. Conclusão final

Os corantes naturais (B) Beterraba, (J) Jamelão e (M) Mirtilo e suas misturas nas proporções 1: 1: 0, 1: 0: 1, 0: 1: 1 e 1: 1: 1, foram usados como sensibilizadores de (DSSCs), esses corantes sintetizados apresentaram (η) eficiência de fotoconversão mínima de 1,61 % para o (J) Jamelão e máxima para a (B) Beterraba de 2,11 %, sendo que nenhuma mistura apresentou desempenho superior ao corante natural (B) Beterraba. Entre as misturas sintetizadas houve sinergismo químico somente na mistura (J+M) Jamelão e Mirtilo, visto que sua eficiência de fotoconversão (η) de 1,85 % é numericamente maior que a (η) eficiência de fotoconversão do (J) Jamelão de 1,61 % e do (M) Mirtilo de 1,76%.

8. Referências

AGENEAL (2014). Agência Municipal de Energia de Almada. Disponível em: <<http://www.ageneal.pt/content01.asp?BTreelD=00/01&treeID=00/01&newsID=8>>. Acesso em: 27 jun. 2014.

AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V; CRESSONI, J.C. e VISWANATHAN, G.M. (2005). Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Journal: Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n°. 1, p. 77-84, 2005.

ANTÓNIO C., MARQUES e FUINHAS J. A. (2011). Are Renewables Effective in Promoting Growth? Evidence from 21 EU Members, *Renewable Energy - Trends and Applications*, Dr. Majid Nayeripour (Ed.), ISBN: 978-953-307-939-4, InTech, Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/renewable-4>>

energy-trends-andapplications/are-renewables-effective-in-promoting-growth-evidence-from-21-eu-members.>.

BYRANVAND, M. M.; NEMAT KHARAT A.; BAZARGAN M. H. (2012). Titânia Nanostructures for Dye-sensitized Solar Cells. Revista: Nano-Micro Letters, v. 4, n°. 4, p. 253-266, 2012.

CALOGERO, G.; CITRO, I.; DI MARCO, G.; MINICANTE, S. A.; MORABITO, M.; GENOVES, G. (2014). Brown seaweed pigment as a dye source for photoelectrochemical solar cells. Jornal: Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 117, p. 702-706, 2014.

CHIRAS, D. (2010). Solar Electricity Basics: A Green Energy Guide. Editora: New Society Publishers, 192 p., 2010.

COSTA, S. V. (2011). Construção de Células Solares Sensibilizadas por Corante a partir de Nanoestruturas de ZnO obtidas por Método Hidrotermal. (2011). 124 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia, Engenharia e Modelagem) - Universidade Federal do ABC, São Paulo, 2011. Disponível em: < <http://pgene.ufabc.edu.br/conteudo/bloco2/publicações/Dissertacoes2011/DissertacaoSaionaraCosta.pdf>.> Acesso em: 19 ago. 2014.

CORNING P, A. (1998). The Synergism Hypothesis - On the Concept of Synergy and It's Role in the Evolution of Complex Systems. Jornal: Journal of Social and Evolutionary Systems, v. 212, p. 133-172, 1998.

FEITOSA, A. V. (2012). Estudo de novos corantes naturais fotoexcitáveis como sensibilizadores em células solares. (2012). 75 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Faculdade de Ciências Físicas Aplicadas Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em: http://www.fisica.uece.br/macfa/dissertacoes/arquivos/2011_alexandra_de_vasconcelos_feitosa.pdf.> Acesso em: 25 jun. 2014.

FEYZA, A. (2012). Photovoltaic Systems and Applications, Modeling and Optimization of Renewable Energy Systems, Dr. Arzu Şencan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0600-5, InTech, Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/modeling-and-optimization-of-renewable-energy-systems/photovoltaicsystems-and-applications>).

FREITAS, N. J. (2009). Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas (2009). 301 f. Tese (Doutorado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas) - Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/000470389.pdf>.> Acesso em: 15 de jul. 2014.

GRÄTZEL, M. e O'REGAN, B. (1991). A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye sensitized Colloidal TiO₂ Films. jornal: Nature v. 353, n°. 6346, p. 737-740, 1991.

GRÄTZEL, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Jornal: Nature*, v. 414, p. 338-344, 2001.

GRÄTZEL, M.(2004) Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dyesensitized solar cells. *Jornal: Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 164, p.3-14, 2004.

GREEN, M.A; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. e DUNLOP, E.D.(2011). *Solar Cells Efficiency Tables (Version 38)*, *jornal: Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, v. 19, p.565-572, 2011.

HILLHOUSE, H.W. e BEARD, M.C. (2009). *Solar Cells from Colloidal Nanocrystals: Fundamentals, Materials, Devices, and Economics*. *Jornal: Current Opinion in Colloid & Interface Science*. v.14, p 245-1259, 2009.

HORLEY, P.P.; JIMÉNEZ, L. L.; GARCÍA, S.A P.; QUINTANA, J. Á.; VOROBIEV, Y.V.; BON, R. R.; MAKHNIY, V.P. e HERNÁNDEZ, J. G. (2013). *Thin Film Solar Cells: Modeling, Obtaining and Applications, Application of Solar Energy*, Prof. Radu Rugescu (Ed.), ISBN: 978-953-51-0969-3, InTech, DOI: 10.5772/54058. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/application-of-solar-energy/thin-film-solar-cells-modeling-obtaining-and-applications>.

HUANG, M.Y.; ALAVALAPATI, J.; CARTER, D. E LANGHOLTZ, M., (2007). Is the choice of renewable portfolio standards random? *Journal: Energy Policy*, v.35, p. 5571 - 5576, 2007.

HUG, H.; BADER, M.; MAIR, P.; GLATZEL, T. (2014). Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Jornal: Applied Energy*, v.115, p. 216-225, 2014.

HEMALATHA K.V.; KARTHICK S.N.; RAJ C. J.; HONG N.-Y.; KIM S.-K. e KIM H.-J. (2012). Performance of Kerria japonica and Rosa chinensis flower dyes as sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Jornal: Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 96, p. 305-309, 2012.

IEA (2013). Agência Internacional de Energia. Disponível em: <http://www.iea.org/topics/renewables/>, Acesso em : 27 jun. 2014.

INEO (2014). Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~ineo/>, acesso em: 03 out. 2014.

ITO, S. (2011). *Investigation of Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Ruthenium-Complex Dyes, Metal-Free Dyes, Metal-Complex Porphyrin Dyes and Natural Dyes, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, disponível em: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized>

devices/investigati on-of-dyes-for-dye-sensitizedsolar-cells-ruthenium-complex-dyes-metal-free-dyes-metal-co.>.

JASIM, K. E. (2011). Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles, Challenges and Opportunities, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, disponível em: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/dye-sensitized-solar-cells-working-principles-challenges-and-opportunities>>.

JIAO, Y.; ZHANG, F. e MENG, S. (2011). Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, disponível: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/dye-sensitized-solar-cells-principles-and-new-design>>.

KAZUHIRO, S.; SHINGO, T. e TOHRU, M. (2003). Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with cyanine and merocyanine organic dyes. Jornal: Solar Energy Mater Solar Cells, v. 80, p. 47-71, 2003.

KUSHWAHA, R.; SRIVASTAVA, P. e BAHADUR, L. (2013). Natural Pigments from Plants Used as Sensitizers for TiO₂ Based Dye-Sensitized Solar Cells. jornal: Journal of Energy, v. 2013, n°. 1, p. 0-8, 2013.

KAZUHIRO, S.; SHINGO, T. e TOHRU, M. (2003). Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films with cyanine and merocyanine organic dyes. Jornal: Solar Energy Mater Solar Cells, v.80, p. 47-71, 2003.

KIMPA M. I.; MOMOH M.; ISAH K. U.; YAHYA H. N. e NDAMITSO M. M.(2012). Photoelectric Characterization of Dye Sensitized Solar Cells Using Natural Dye from Pawpaw Leaf and Flame Tree Flower as Sensitizers. Jornal: Materials Sciences and Applications v. 3, p. 281-286, 2012.

KUMARA, N.T.R.N.; EKANAYAKE, P.; LIM, A.; LIEW, L. Y. C.; SKANDAR, M.; MING, L. C.; SENADEERA, G.K.R. (2013). Layered co-sensitization for enhancement of conversion efficiency of natural dye sensitized solar cells. Jornal: Journal of Alloys and Compounds, v. 581, p. 186-191, 2013.

LI, X; ZHANG, D.; CHEN, S.; ZHANG, H.; SUN, Z.; HUANG, S.; YIN, X. (2011). Dye-sensitized Solar Cells with Higher Jsc by Using Polyvinylidene Fluoride Membrane Counter Electrodes. jornal: Nano-Micro, v. 3, n°. 3, p.195-199, 2011.

LUDIN, N. A.; MAHMOUD, A.M. AL-A.; MOHAMAD, A. B.; KADHUM, Abd. A. H.; SOPIAN, K.; KARIM, N. S. A. (2014). Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. Jornal: Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.31, p. 386-396, 2014.

LIMA, F. M. (2013). Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO₂:F) em substrato transparente para uso em células foto eletroquímicas (2013). 77 f.

Dissertação (Dissertação Acadêmico de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - universidade federal do Ceará centro de tecnologia departamento de engenharia mecânica e de produção programa de pós-graduação em engenharia mecânica, ceará, 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/5095>., acesso em: 02 de out. 2014.

LIU, B.; ZHAO, X. e LUO, W.(2006). The synergistic effect of two photosynthetic pigments in dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells. Journal: Dyes and Pigments, v. 76, nº 2, p. 327-331, 2006.

NATIONAL GEOGRAPHIC (2014). Disponível em:<<http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/solar-power-profile/>>, acesso em: 03 ago. 2014.

PAULA, L.(2014); Energia renovável. Disponível em: <<http://www.escolakids.com/energia-renovavel.htm>>., acesso em: 27 jun. 2014.

POLIZZOTTI, A.; SCHUAL-BERKE, J.; FALSGRAF, E. and JOHAL, M. (2012). Investigating New Materials and Architectures for Grätzel Cells, Third Generation Photovoltaics, Dr. Vasilis Fthenakis (Ed.), ISBN: 978-953-51-0304-2, InTech, disponível em : <http://www.intechopen.com/books/third-generation-photovoltaics/investigatingnew-materials-and-architectures-for-gr-tzel-cells>>.

POMILIO, J. A (2014). Energia Elétrica e Fontes Renováveis. Disponível em:<<http://www.dsce.fee.unicamp.br/~antenor/pdf/it744/CAP1.pdf>>., acesso em: 27 jun. 2014.

PRADO, D. A. (2008). Fabricação e caracterização de uma célula solar à partir do polímero poli (n-vinilcarbazol) PVK dopado com perclorato de lítio. (2008). 74 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia de Sistemas Eletrônicos) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-25092008-115103/pt-br.php>>, acesso em: 15 de jul. 2014.

RATURI, A. e FEPULEAI, Y. (2010). Photosynthesis in a test tube-dye sensitized solar cells as a teaching tool. Jornal: Renewable Energy, v. 35, nº 5, p. 1010-1013, 2010.

REVISTA ECOTURISMO (2014). O que é energia renovável? Disponível em:<<http://revistaecoturismo.com.br/turismo-sustentabilidade/o-que-e-energia-renovavel>>, acesso em: 27 jun. 2014.

SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. Jornal: Journal of Cleaner Production, v. 53, nº 5, p. 310-331, 2013.

SILVA, R. M. P. (2009). Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV. (2009). 54 f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Física) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009. Disponível em: <<http://ria.ua.pt/handle/10773/2626>>, acesso em: 17 de jul. 2014.

SIVAKUMAR, V.; VIJAEESWARRI, J. ; ANNA, J. L e SWAMINATHAN G. (2009). Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather. *Jornal : Ultrasonics Sonochemistry*, v. 16, n° 6, p. 782-789, 2009.

SIVAKUMAR, V.; VIJAEESWARRI, J. e ANNA, J. L. (2010). Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound. *Jornal: Industrial Crops and Products*, v. 33, n° 1, p. 116-122, 2010.

SOHRABI, F.; NIKNIAZI, A. and MOVLA, H. (2013). Optimization of Third Generation Nanostructured Silicon- Based Solar Cells, *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, Prof. Arturo Morales-Acevedo (Ed.), ISBN: 978-953-51-1003-3, InTech, DOI: 10.5772/51616. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/solar-cells-research-and-application-perspectives/optimization-of-third-generation-nanostructured-silicon-based-solar-cells>>.

VACHON, S. e MENZ, F. (2006). The role of social, political, and economic interests in promoting state green electricity policies. *Journal: Environmental Science and Policy*, v. 9, p. 652-714, 2006.

ZHOU, H.; WU, L.; GAO, Y.; MA, T. (2011). Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal : Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 219 p. 188-194, 2011.

YU, C.-L. (2011). Titanium dioxide thick film printing paste for dye sensitized solar cell. (2011). 113 f. Dissertação (Mestrado Department of Material Science and Engineering) - Faculdade - CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY, EUA, Ohio, Cleveland, 2011. Disponível em :<http://etd.ohiolink.edu/ap/10?0:NO:10:P10_ACCESSION_NUM:case1291216520#abstract-files.>, acesso em: 10 out. 2014.

9. Apêndice



Projeto Solriso

Usina fotovoltaica a subsidio ao Instituto do câncer infantil – ICI – Porto Alegre/RS

Traga o sorriso de uma criança através da energia do sol.



Sumário

1 – O projeto (introdução)

2 – Objetivos do projeto

2.1 – Objetivo específico (principal)

2.2 – Objetivos gerais (secundários)

3 – Do projeto fotovoltaico (solar)

3.1 – À aquisição da usina fotovoltaica

3.2 – Características do projeto fotovoltaico

3.3 – À garantia de geração da usina fotovoltaica

3.4 – Do valor do projeto SOLRRISO

3.5 – Tabela com parâmetros de geração, emissão de CO₂ e arrecadação anual

3.6 – Da prestação de contas do projeto fotovoltaico SOLRRISO

3.7 – Cases de projeto fotovoltaico ao modelo *Crowdfunding*

4 – Fluxograma do projeto SOLRRISO

5 – Conclusão

6 - Agradecimentos

7 – Anexos

7.1 Anexos (As responsabilidades)

Anexo I – ICI (Instituto do câncer infantil)

Anexo II – SENAI

Anexo III – SICREDI

Anexo IV – CEEE – D

Anexo V – PHB Solar

Anexo VI – LUZ VERDE ENERGIA

7.2 Anexos (informativo)

Anexo VII - Curso de instalador fotovoltaico SENAI-SP

Anexo VIII – Planilha de preços de venda - Kit PHB

Anexo IX – Fatura de energia da unidade SICREDI Pelotas-RS

1 – O projeto (introdução)

O presente projeto tem por objetivo instalar uma usina fotovoltaica (solar) em uma unidade do SENAI – Eraldo Giacobbe (Av. Bento Gonçalves, 4825, Pelotas-RS), para que a energia gerada seja descontada da fatura de energia de uma unidade do SICREDI localizada (Av. Salgado Filho, 503, Pelotas-RS), conforme a resolução N° 687/15 da ANEEL. Em favor humanitário, o valor praticado pela energia em baixa tensão abatida da unidade SICREDI será doado ao instituto filantrópico Instituto do Câncer Infantil – ICI (Rua São Manoel 850 – Rio Branco, Porto Alegre-RS), a fim de garantir fundos para que o instituto possa manter suas atividades médicas no combate ao câncer infantil.

2 – Objetivos do projeto

2.1 – Objetivo específico (principal)

✓ Garantir subsídio mensal as atividades do instituto do câncer infantil durante o período de vida útil da usina (25 anos médio).

2.2 – Objetivos gerais (secundários)

- ✓ Produzir energia limpa e renovável.
- ✓ Realizar um projeto piloto em uma unidade de ensino.
- ✓ Incentivar e divulgar a energia fotovoltaica na região.
- ✓ Implementar atitudes sustentáveis na sociedade.
- ✓ Desenvolver o *ecomarketing* nas empresas participantes.
- ✓ Gerar novas oportunidades de mercado.

3 – Do projeto fotovoltaico (solar)

3.1 – À aquisição da usina fotovoltaica

A aquisição do projeto fotovoltaico se dará mediante a colaboração coletiva, onde podem realizar doações financeiras ao projeto, em uma

plataforma virtual, através do modelo conhecido mundialmente como *crowdfunding*.

Crowdfunding é uma plataforma virtual onde na submissão de um projeto este passa por uma triagem a fim avaliar seu grau de importância e garantir a idoneidade das informações contidas para assim divulgar o projeto de forma bilateral e alcançar seus objetivos em um período de tempo determinado. Se em tempo determinado o projeto não atingir sua meta todos os colaboradores tem sua doação reembolsada, dinâmica que faz com que os proponentes do projeto se esforcem ao máximo para atingir o objetivo no menor tempo possível.

3.2 – Características ao projeto fotovoltaico

O telhado do SENAI tem as melhores condições de conversão de radiação solar em energia elétrica para uma usina fotovoltaica de pequeno porte, visto que está direcionado ao norte verdadeiro e não possui sombreamentos.

A potência instalada da usina fotovoltaica projetada é de 15KWp, o que compreende 60 módulos fotovoltaicos de 250Wp cada, com dimensões de 1,69m x 0,99m, e um inversor correspondente de 15KW.

Nestas condições essa usina estimativamente gerará a média mensal de 1800 KWh/mês.

3.3 – À garantia de geração da usina fotovoltaica

Para garantir a eficiência da geração de energia elétrica mensal da usina é necessário destinar uma parte dos recursos para subsidiar os custos de manutenção, reposição e seguro. Assim o valor praticado de 300 KWh/mês ou o equivalente a 17% da energia gerada mês, serão salvos para garantir estas despesas:

- ✓ Manutenção: Periodicamente a usina necessita de limpeza dos painéis (de oito em oito meses) para que se mantenha a sua eficiência de geração.

✓ Reposição do inversor: a durabilidade estimada do inversor é de 15 anos.

✓ Seguro da usina: Contra desastres naturais, vandalismo e desligamento programado ou não.

3.4 – Do valor do projeto SOLRRISO.

O valor do projeto orçado é de R\$ 159.600 mil (CENTO E CINQUENTA E NOVE MIL E SEISSENTOS REAIS) a ser detalhado conforme a tabela 1 abaixo. A tabela 1 lista em ordem processual as medidas a serem realizadas a fim de concluir o projeto SOLRRISO.

Tabela 3 Orçamento estimado do projeto SOLRRISO.

Itens orçamentários	Valor R\$
1- Marketing do projeto SOLRRISO.	R\$ 5.000
2- Aquisição do Kit fotovoltaico	R\$ 73.000
3- Transporte do kit com segurança de carga	R\$ 5.000
4- Poste de concreto trifásico	R\$ 1.000
5- Medidor de energia bidirecional	R\$ 1.000
6- Execução do projeto Fotovoltaico	R\$ 40.000
7- Reserva de contingência	R\$ 15.000
8- Honorário da plataforma Crowdfunding	R\$ 19.600
TOTAL	R\$ 159.600

Fonte: Pelo autor.

3.5 – Estimativas de geração, emissão de CO₂ e arrecadação anual.

A tabela 2 apresenta a estimativa da geração de energia em KWh/ano da usina fotovoltaica instalada no SENAI, para o cálculo do valor do reajuste tarifário considera-se a tarifa inicial no valor de 0,71 Reais a inflação de 5%/ano com base no histórico do IGPM. Com esse projeto de geração de energia (fotovoltaica) deixa-se de emitir 29,27 toneladas/ano calculado em: (*fonte: <http://www.iniciativaverde.org.br>*).

Tabela 2 - Cálculo da geração da usina projetada SENAI em KWh/ano, do valor convertido de KWh para Reais ano e da quantidade de CO₂ evitados de serem emitidos ao meio ambiente no período de 25 anos.

ANO	KWh/ano	VALOR EM R\$/ano	Ton CO₂ Evitado/ano
1º	18.000	R\$ 12.780,00	29,27
2º	18.000	R\$ 13.419,00	29,27
3º	18.000	R\$ 14.089,95	29,27
4º	18.000	R\$ 14.794,45	29,27
5º	18.000	R\$ 15.534,17	29,27
10º	18.000	R\$ 16.310,88	29,27
15º	18.000	R\$ 17.126,42	29,27
20º	18.000	R\$ 17.982,74	29,27
25º	18.000	R\$ 18.881,88	29,27
TOTAL		R\$ 609.952,32	731,75

Fonte: Pelo autor.

3.6 – Da prestação de contas do projeto fotovoltaico

- ✓ Emissão de declaração orçamentaria do projeto SOLRRISO será emitida em 30 dias uteis a todos os participantes, afim de garantir a transparência do projeto SOLRRISO, ato de total responsabilidade da LUZ VERDE ENERGIA e SICREDI.
- ✓ Os dados de geração mensal durante todo o funcionamento da usina será sempre tomado como aberto ao público para que todos tenham ciência da receita gerada pela usina.

3.7 – Projeto coletivo fotovoltaico ao modelo *Crowdfunding*.

No Brasil dois projetos de arrecadação de fundos, no modelo crowdfunding, já foram propostos para a implementação de uma usina fotovoltaica. Os presentes projetos podem ser verificados nos links abaixo:

- ✓ Projeto *Solares*

<http://www.kickante.com.br/campanhas/greenpeace-traga-o-sol-quem-precisa>

✓ Projeto Ilumine o futuro das crianças

<http://www.kickante.com.br/campanhas/greenpeace-ilumine-o-futuro-das-criancas>

4 – Fluxograma do projeto SOLRRISO.

A figura 1 é um fluxograma esquemático ilustrativo tendo seu início na sociedade brasileira, a qual poderá contribuir financeiramente ao instituto do câncer infantil (ICI) pela adesão ao projeto SOLRRISO.

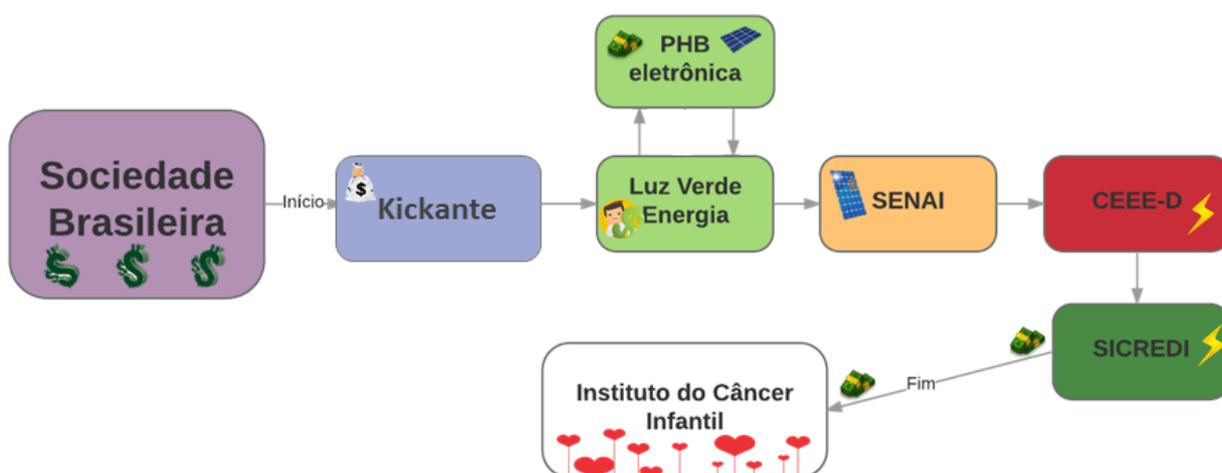


Figura 14 – Fluxograma sequencial da participação dos envolvidos no projeto SOLRRISO.

O início do fluxograma se dá pela arrecadação coletiva na plataforma virtual *Kickante* que por sua vez repassará o recurso alcançado à empresa LUZ VERDE ENERGIA que adquirirá o equipamento fotovoltaico da PHB Eletrônica do Brasil seguindo assim a LUZ VERDE a execução do projeto fotovoltaico na unidade do SENAI. Logo a usina instalada no SENAI injetará a energia na rede elétrica da CIA CEEE-D compensando a energia em uma unidade pré-determinada do SICREDI atendida em (BT) baixa tensão, por sua vez o SICREDI depositará o valor em conta da energia compensada, ou seja, gerada no mês a mês pela usina fotovoltaica ao instituto do câncer infantil (ICI).

5 – Conclusão

- ✓ O valor calculado da doação ao instituto com a usina será no total de mais de 0,5 MILHÃO de reais. (Ver tabela 2)
- ✓ A garantia de recursos ao Instituto do câncer será durante a vida útil da usina, estimada em 25 anos.
- ✓ O SENAI/Pelotas possui local muito favorável para a instalação de uma usina fotovoltaica, com uma unidade recém construída perfeita para suportar a durabilidade média estimada de 25 anos da usina fotovoltaica.
- ✓ Fortalecimento da nossa matriz energética local.
- ✓ Com a usina fotovoltaica instalada, o SENAI-RS poderá desenvolver atividades educacionais conforme modelo da unidade SENAI-SP (Ver anexo VII), desenvolvendo a região e gerando novas oportunidades no mercado de energia.

6 – Agradecimentos.

Poderia aqui agradecer de uma forma culta os colaboradores, amigos, parceiros comerciais, mas prefiro manter o agradecimento direcionado a você leitor, prefiro manter a simplicidade só em pensar que pequenas ações podem fazer um significado decisivo na vida de uma criança, então dedico os agradecimentos a você que esta lendo e no momento direciona seu pensamento a reflexão de que estamos aqui no mundo de passagem, nenhum bem material irá lhe pertencer após a sua missão pela terra o que levamos é o bem que fazemos ao próximo! Faça o bem, pois assim você será uma pessoa abençoada.

“Amarás o teu próximo como a ti mesmo” (Mateus 22:39)

Atenciosamente

Proponentes: Luiz Gilberto Konrath Júnior e William Roger da Silva Almeida

7 – Anexos

7.1 Anexos (As responsabilidades)

Os anexos I, II, III, IV, V e VI referem-se à atribuição de cada entidade, órgão, associação ou empresa ao projeto SOLRRISO a fim de manter a integridade contínua da proposta ao longo do período de atividade da usina fotovoltaica.

Anexo I – ICI (Instituto do câncer infantil)

- ✓ O ICI torna-se obrigado a emitir um relatório anual dos destinos dos recursos advindos do SICREDI.
- ✓ Acompanhar a geração de energia pela usina na prerrogativa de sua própria gestão econômica e mesmo manter a continuidade do projeto desde então proposto.
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding* Kickante.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding* Kickante.

Diretor do ICI (Nome e carimbo)

Testemunha (Nome)

Anexo II – (SENAI)

- ✓ Ao SENAI compete a disponibilização do local de instalação.
- ✓ Ao SENAI compete a autorização da colocação de uma placa de agradecimento às entidades envolvidas, no local da instalação da usina.
- ✓ A usina não terá nenhum contato físico com a instalação elétrica da unidade SENAI, servindo exclusivamente para alimentar a matriz elétrica externa.
- ✓ É facultado ao SENAI o desenvolvimento de novos cursos em energia fotovoltaica.
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding Kickante*.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding Kickante*.

Diretor do SENAI (Nome e carimbo)

Testemunha (Nome)

Anexo III – SICREDI

- ✓ Ao SICREDI compete a responsabilidade de compra da energia no período de 5 anos ou mais.
- ✓ Ao SICREDI compete comprar toda a energia gerada pela usina.
- ✓ Ao SICREDI compete pagar o valor integral praticado pela energia (Ver anexo IX).
- ✓ Da energia compensada na sua unidade realizar a conversão monetária no 25º dia de cada mês e favorecer o depósito em conta corrente aberta no próprio banco SICREDI.
- ✓ A unidade a ser compensada a geração de energia está localizada na fatura (Ver anexo IX).
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding Kickante*.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding Kickante*.

Diretor do SICREDI (Nome e carimbo)

Testemunha (Nome)

Anexo IV – CEEE

- ✓ A CEEE compete a isenção da taxa cobrada pela disponibilidade, visto que a usina apenas injetará energia na rede, não apresentando características de cliente e sim como um colaborador.
- ✓ A CEEE compete o atendimento a resolução 687/15 da ANEEL ART. 2º inciso VII – geração compartilhada.
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding Kickante*.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding Kickante*.

Diretor do CEEE (Nome e carimbo)

Testemunha (Nome)

Anexo V – PHB

- ✓ A PHB é facultada uma garantia estendida do inversor pelo período compreendido entre 10 a 15 anos.
- ✓ A PHB é facultada um desconto na aquisição do equipamento.
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding Kickante*.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding Kickante*.

Diretor da PHB (Nome e carimbo)

Testemunha (Nome)

Anexo VI – LUZ VERDE ENERGIA

- ✓ A LUZ VERDE ENERGIA compete a elaboração e submissão do projeto SOLRRISO na plataforma Kickante no modelo *crowdfunding*.
- ✓ A LUZ VERDE ENERGIA compete a elaboração e execução do projeto fotovoltaico.
- ✓ A compra do *kit* fotovoltaico da PHB eletrônica.
- ✓ A abertura e gestão da conta bancária na agência SICREDI a atender:
 - a. Aquisição dos equipamentos e execução do projeto fotovoltaico.
 - b. Manutenção da usina fotovoltaica. (Ver item 3.3)
- ✓ A LUZ VERDE a MIXSOLUTE e a MVR ENGENHARIA comprometem-se com a elaboração e execução do projeto.
- ✓ É obrigatório uma participação financeira de qualquer valor na plataforma *CrowdFunding* Kickante.
- ✓ Divulgar em seus meios de comunicação (sites, rádio, jornal, redes sociais, entre outros) o projeto SOLRRISO proposto na plataforma *CrowdFunding* Kickante.

LUZ VERDE ENERGIA - CEO

Eng. Luiz Gilberto Konrath Júnior

CREA-RS 209980

LUZ VERDE ENERGIA - CEO

Eng. William Roger da Silva Almeida

MVR ENGENHARIA - CEO

Marco Antônio Ramos

CREA-RS: 113888-D

MIXSOLUTE - CEO

Vinicius Rodrigues da Silva

7.2 Anexos (informativo).

Anexo VII - Curso de instalador fotovoltaico SENAI-SP.



SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL
DEPARTAMENTO REGIONAL DE SÃO PAULO



ESCOLA SENAI "ENGº OCTÁVIO MARCONDES FERRAZ"

Rua Capitão Salomão, 1813 - Campos Elíseos - Ribeirão Preto

Reconhecida pela Portaria CEE nº 10/80.

CERTIFICADO

APERFEIÇOAMENTO

INSTALAÇÃO DE SISTEMAS FOTOVOLTÁICOS

Certificamos que **LUIZ GILBERTO KONRATH JUNIOR**, R.G. nº **7073750346/RS**, concluiu com aproveitamento o curso acima identificado, nos termos do inciso I, do § 2º, do artigo 39, da Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996, com duração de ***16*** horas, no período de **23/10/2014** a **24/10/2014**.

Empresa Atendida: BLUE SOL COMERCIAL, IMPORTADORA E EXPORTADORA LTDA

Ribeirão Preto, 24 de outubro de 2014

João Batista Boresso
RG 8.356.735-5/SP
Secretário
Reg. 02/93

SENAI
SÃO PAULO

Reginaldo Dias de Souza
RG 7.602.178-8/SP
Diretor

Anexo VIII – Planilha de preços de venda - Kit PHB DIST- 8kWp-10kWp-15kWp

KITS GERADOR FOTOVOLTAICO PHB

Opções de parcelamento no Cartão KIT 8kW MONO/BIFÁSICO COD. PHB: 80.00.0026.0.4			
Parcelas		Valor	Total
1x sem juros	R\$	43.639,53	R\$ 43.639,53
2x sem juros	R\$	21.819,76	R\$ 43.639,53
3x sem juros	R\$	14.546,51	R\$ 43.639,53
4x com juros	R\$	11.484,09	R\$ 45.936,34
5x com juros	R\$	9.280,07	R\$ 46.400,35
6x com juros	R\$	7.811,51	R\$ 46.869,04

Opções de parcelamento no Boleto (Sujeito a aprovação de crédito)			
Depósito antecipado	40%	R\$	17.455,81
30ddl	30%	R\$	13.091,86
60ddl	30%	R\$	13.091,86

Pagamento à vista			
Depósito Antecipado	R\$	41.457,55	5% desconto

Opções de parcelamento no Cartão KIT 10kW MONO/BI/TRIFÁSICO COD. PHB: 80.00.0033.0.6			
Parcelas		Valor	Total
1x sem juros	R\$	52.362,74	R\$ 52.362,74
2x sem juros	R\$	26.181,37	R\$ 52.362,74
3x sem juros	R\$	17.454,25	R\$ 52.362,74
4x com juros	R\$	13.779,67	R\$ 55.118,67
5x com juros	R\$	11.135,08	R\$ 55.675,42
6x com juros	R\$	9.372,97	R\$ 56.237,80

Opções de parcelamento no Boleto (Sujeito a aprovação de crédito)			
Depósito antecipado	40%	R\$	20.945,09
30ddl	30%	R\$	15.708,82
60ddl	30%	R\$	15.708,82

Pagamento à vista			
Depósito Antecipado	R\$	49.744,60	5% desconto

Opções de parcelamento no Cartão KIT 15kW MONO/BIFÁSICO COD. PHB: 80.00.0034.0.5			
Parcelas		Valor	Total
1x sem juros	R\$	76.349,85	R\$ 76.349,85
2x sem juros	R\$	38.174,93	R\$ 76.349,85
3x sem juros	R\$	25.449,95	R\$ 76.349,85
4x com juros	R\$	20.092,07	R\$ 80.368,27
5x com juros	R\$	16.236,01	R\$ 81.180,07
6x com juros	R\$	13.666,68	R\$ 82.000,07

Opções de parcelamento no Boleto (Sujeito a aprovação de crédito)			
Depósito antecipado	40%	R\$	30.539,94
30ddl	30%	R\$	22.904,96
60ddl	30%	R\$	22.904,96

Pagamento à vista			
Depósito Antecipado	R\$	72.532,36	5% desconto



Inversor Fotovoltaico

Módulos Fotovoltaicos

Estrutura de Manutenção

String Box + Cabos + Conectores

Não Incluso ao preço:

Impostos : Isento - Convênio CONFAZ 101/97
Frete: A definir conforme localidade

Incluso ao preço:

Impostos : PIS 1,65% e COFINS 3,0%

Condições de pagamento:

- Parcelado no Cartão de Crédito em até 6x
- Boleto: 40% antecipado + 30% em 30ddl + 30% em 60ddl
- À vista: 5% de desconto via depósito antecipado

Prazo de Entrega: Em até 15 dias após a emissão do pedido

Validade da Proposta: 10 dias

Moeda: Real

Garantia: Inversores com 5 anos contra defeitos de fabricação, posto em fábrica PHB e assistência técnica permanente

Módulos FV com garantia de 25 anos na geração de energia (80% de eficiência) dos módulos fornecidos pelo fabricante

String Box e Estrutura com 12 meses de garantia contra defeitos de fabricação, posto em fábrica PHB e assistência técnica permanente

Anexo IX – Fatura de energia da unidade SICREDI Pelotas-RS.

Cliente e Unidade Consumidora COOPERATIVA DE CREDITO RURAL ZONA SUL LT AV SALGADO FILHO NR:503-AV. AO LADO DO HIPODROMO PELOTAS Cliente: 646111 - CNPJ 90497256000220 Classe COMERCIAL, SERV E OUTRAS ATIV			Trifasico		Número da Instalação Código débito em conta corrente 5118730 2																																																																																						
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Medição</td> <td style="width: 30%;">kWh</td> <td style="width: 30%;">kvarh</td> </tr> <tr> <td>Nº do medidor</td> <td>3175923</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Fator de Multiplicação</td> <td>1,000</td> <td>1,000</td> </tr> <tr> <td>Leitura 01/04/2016</td> <td>96708</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Leitura 01/03/2016</td> <td>93823</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Consumo</td> <td>2885</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td colspan="3">(*) Leitura Efetiva</td> </tr> <tr> <td>Fator de Potência</td> <td colspan="2">1,00000</td> </tr> <tr> <td>Emissão</td> <td colspan="2">05/04/2016</td> </tr> <tr> <td>Apresentação</td> <td colspan="2">11/04/2016</td> </tr> <tr> <td>Próxima leitura prevista</td> <td colspan="2">02/05/2016</td> </tr> </table>			Medição	kWh	kvarh	Nº do medidor	3175923	0	Fator de Multiplicação	1,000	1,000	Leitura 01/04/2016	96708	0	Leitura 01/03/2016	93823	0	Consumo	2885	0	(*) Leitura Efetiva			Fator de Potência	1,00000		Emissão	05/04/2016		Apresentação	11/04/2016		Próxima leitura prevista	02/05/2016		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Consumo</td> <td style="width: 30%;">Faturamento</td> <td style="width: 30%;">Vencimento</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%; text-align: right;">Total</td> </tr> <tr> <td>2885 kWh</td> <td>ABR/2016</td> <td>18/04/2016</td> <td style="text-align: center;">R\$ *****</td> <td style="text-align: right;">2.297,73</td> </tr> </table>		Consumo	Faturamento	Vencimento		Total	2885 kWh	ABR/2016	18/04/2016	R\$ *****	2.297,73																																												
Medição	kWh	kvarh																																																																																									
Nº do medidor	3175923	0																																																																																									
Fator de Multiplicação	1,000	1,000																																																																																									
Leitura 01/04/2016	96708	0																																																																																									
Leitura 01/03/2016	93823	0																																																																																									
Consumo	2885	0																																																																																									
(*) Leitura Efetiva																																																																																											
Fator de Potência	1,00000																																																																																										
Emissão	05/04/2016																																																																																										
Apresentação	11/04/2016																																																																																										
Próxima leitura prevista	02/05/2016																																																																																										
Consumo	Faturamento	Vencimento		Total																																																																																							
2885 kWh	ABR/2016	18/04/2016	R\$ *****	2.297,73																																																																																							
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">Composição da Fatura</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">R\$</td> </tr> <tr> <td>Geração</td> <td style="text-align: right;">715,04</td> </tr> <tr> <td>Transmissão</td> <td style="text-align: right;">68,92</td> </tr> <tr> <td>Distribuição (CEEE)</td> <td style="text-align: right;">262,78</td> </tr> <tr> <td>Encargos Setoriais</td> <td style="text-align: right;">399,11</td> </tr> <tr> <td>Tributos</td> <td style="text-align: right;">861,90</td> </tr> <tr> <td>Outros</td> <td style="text-align: right;">0,00</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td style="text-align: right;">2.297,73</td> </tr> </table>			Composição da Fatura	R\$	Geração	715,04	Transmissão	68,92	Distribuição (CEEE)	262,78	Encargos Setoriais	399,11	Tributos	861,90	Outros	0,00	Total	2.297,73	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;">Descrição</td> <td style="width: 20%;">Quantidade</td> <td style="width: 20%;">Preço kWh</td> <td style="width: 30%;">Valor total R\$</td> </tr> <tr> <td>Consumo Ativo</td> <td style="text-align: center;">2885</td> <td style="text-align: center;">0,7964402</td> <td style="text-align: right;">2.297,73</td> </tr> <tr> <td colspan="4" style="padding-top: 10px;"><i>Adicional Bandeira Amarela R\$ 67,01</i></td> </tr> </table>		Descrição	Quantidade	Preço kWh	Valor total R\$	Consumo Ativo	2885	0,7964402	2.297,73	<i>Adicional Bandeira Amarela R\$ 67,01</i>																																																														
Composição da Fatura	R\$																																																																																										
Geração	715,04																																																																																										
Transmissão	68,92																																																																																										
Distribuição (CEEE)	262,78																																																																																										
Encargos Setoriais	399,11																																																																																										
Tributos	861,90																																																																																										
Outros	0,00																																																																																										
Total	2.297,73																																																																																										
Descrição	Quantidade	Preço kWh	Valor total R\$																																																																																								
Consumo Ativo	2885	0,7964402	2.297,73																																																																																								
<i>Adicional Bandeira Amarela R\$ 67,01</i>																																																																																											
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="5">Consumos Faturados em kWh</td> </tr> <tr> <td style="width: 5%;">ano</td> <td style="width: 5%;">mês</td> <td style="width: 5%;">dias</td> <td style="width: 25%;">mensal</td> <td style="width: 20%;">diário</td> </tr> <tr> <td>2016</td> <td>Abr</td> <td>31</td> <td>2885</td> <td>93,08</td> </tr> <tr> <td>2016</td> <td>Mar</td> <td>29</td> <td>3947</td> <td>136,10</td> </tr> <tr> <td>2016</td> <td>Fev</td> <td>28</td> <td>3378</td> <td>120,64</td> </tr> <tr> <td>2016</td> <td>Jan</td> <td>33</td> <td>3472</td> <td>105,21</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Dez</td> <td>29</td> <td>2456</td> <td>84,88</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Nov</td> <td>33</td> <td>2259</td> <td>68,45</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Out</td> <td>30</td> <td>1997</td> <td>66,58</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Set</td> <td>29</td> <td>2412</td> <td>83,17</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Ago</td> <td>33</td> <td>3140</td> <td>95,15</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Jul</td> <td>30</td> <td>2788</td> <td>92,28</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Jun</td> <td>28</td> <td>2399</td> <td>84,60</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Mai</td> <td>33</td> <td>2729</td> <td>82,69</td> </tr> <tr> <td>2015</td> <td>Abr</td> <td>30</td> <td>3506</td> <td>116,88</td> </tr> </table>			Consumos Faturados em kWh					ano	mês	dias	mensal	diário	2016	Abr	31	2885	93,08	2016	Mar	29	3947	136,10	2016	Fev	28	3378	120,64	2016	Jan	33	3472	105,21	2015	Dez	29	2456	84,88	2015	Nov	33	2259	68,45	2015	Out	30	1997	66,58	2015	Set	29	2412	83,17	2015	Ago	33	3140	95,15	2015	Jul	30	2788	92,28	2015	Jun	28	2399	84,60	2015	Mai	33	2729	82,69	2015	Abr	30	3506	116,88	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="4">Tributos (Valores incluídos no preço)</td> </tr> <tr> <td style="width: 30%;">ICMS</td> <td style="width: 40%;">Base para cálculo R\$ 2.297,73</td> <td style="width: 20%;">aliquota 30%</td> <td style="width: 10%; text-align: right;">R\$ 689,32</td> </tr> <tr> <td>PIS/COFINS</td> <td>Conforme resolução ANEEL nº 234/2005</td> <td>aliquota 7,5112%</td> <td style="text-align: right;">R\$ 172,58</td> </tr> </table>		Tributos (Valores incluídos no preço)				ICMS	Base para cálculo R\$ 2.297,73	aliquota 30%	R\$ 689,32	PIS/COFINS	Conforme resolução ANEEL nº 234/2005	aliquota 7,5112%	R\$ 172,58
Consumos Faturados em kWh																																																																																											
ano	mês	dias	mensal	diário																																																																																							
2016	Abr	31	2885	93,08																																																																																							
2016	Mar	29	3947	136,10																																																																																							
2016	Fev	28	3378	120,64																																																																																							
2016	Jan	33	3472	105,21																																																																																							
2015	Dez	29	2456	84,88																																																																																							
2015	Nov	33	2259	68,45																																																																																							
2015	Out	30	1997	66,58																																																																																							
2015	Set	29	2412	83,17																																																																																							
2015	Ago	33	3140	95,15																																																																																							
2015	Jul	30	2788	92,28																																																																																							
2015	Jun	28	2399	84,60																																																																																							
2015	Mai	33	2729	82,69																																																																																							
2015	Abr	30	3506	116,88																																																																																							
Tributos (Valores incluídos no preço)																																																																																											
ICMS	Base para cálculo R\$ 2.297,73	aliquota 30%	R\$ 689,32																																																																																								
PIS/COFINS	Conforme resolução ANEEL nº 234/2005	aliquota 7,5112%	R\$ 172,58																																																																																								
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2">Reservado ao Fisco</td> </tr> <tr> <td colspan="2">C918.1A7E.1C83.3C3E.5F46.3579.A907.F8AC</td> </tr> </table>			Reservado ao Fisco		C918.1A7E.1C83.3C3E.5F46.3579.A907.F8AC		<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="4">Indicador de Continuidade do Fornecimento</td> <td style="width: 10%; text-align: right;">FEV/2016</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Conjunto PELOTAS 2</td> <td style="width: 10%;">Padrão</td> <td style="width: 10%;">Mensal</td> <td style="width: 10%;">Trimestral</td> <td style="width: 10%;">Anual</td> <td style="width: 10%;">Realizado</td> </tr> <tr> <td>DIC</td> <td>Duração de Interrupção Individual (horas)</td> <td style="text-align: center;">4,95</td> <td style="text-align: center;">9,91</td> <td style="text-align: center;">19,82</td> <td style="text-align: center;">1,21</td> <td></td> </tr> <tr> <td>FIC</td> <td>Frequência de Interrupção Individual (vezes)</td> <td style="text-align: center;">3,23</td> <td style="text-align: center;">6,47</td> <td style="text-align: center;">12,95</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td></td> </tr> <tr> <td>DMIC</td> <td>Duração Máxima de Interrupção Contínua (horas)</td> <td style="text-align: center;">2,77</td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">1,00</td> <td></td> </tr> <tr> <td>DICRI</td> <td>Duração de Interrupção Individual Ocorrida em Dia Crítico (horas)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>EUSD</td> <td>Encaigo de Uso do Sistema de Distribuição (R\$)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">766,22</td> </tr> <tr> <td colspan="7">Tensão Nominal 220,00 Volts</td> </tr> <tr> <td colspan="7">Limites Adequados: Inferior 201,00 Volts Superior 231,00 Volts</td> </tr> </table>		Indicador de Continuidade do Fornecimento				FEV/2016	Conjunto PELOTAS 2		Padrão	Mensal	Trimestral	Anual	Realizado	DIC	Duração de Interrupção Individual (horas)	4,95	9,91	19,82	1,21		FIC	Frequência de Interrupção Individual (vezes)	3,23	6,47	12,95	2		DMIC	Duração Máxima de Interrupção Contínua (horas)	2,77			1,00		DICRI	Duração de Interrupção Individual Ocorrida em Dia Crítico (horas)						EUSD	Encaigo de Uso do Sistema de Distribuição (R\$)					766,22	Tensão Nominal 220,00 Volts							Limites Adequados: Inferior 201,00 Volts Superior 231,00 Volts																												
Reservado ao Fisco																																																																																											
C918.1A7E.1C83.3C3E.5F46.3579.A907.F8AC																																																																																											
Indicador de Continuidade do Fornecimento				FEV/2016																																																																																							
Conjunto PELOTAS 2		Padrão	Mensal	Trimestral	Anual	Realizado																																																																																					
DIC	Duração de Interrupção Individual (horas)	4,95	9,91	19,82	1,21																																																																																						
FIC	Frequência de Interrupção Individual (vezes)	3,23	6,47	12,95	2																																																																																						
DMIC	Duração Máxima de Interrupção Contínua (horas)	2,77			1,00																																																																																						
DICRI	Duração de Interrupção Individual Ocorrida em Dia Crítico (horas)																																																																																										
EUSD	Encaigo de Uso do Sistema de Distribuição (R\$)					766,22																																																																																					
Tensão Nominal 220,00 Volts																																																																																											
Limites Adequados: Inferior 201,00 Volts Superior 231,00 Volts																																																																																											