

Desenvolvimento de Dispositivos Fotovoltaicos e Diodos Emissores de Luz de Corantes Naturais: novos parâmetros de sustentabilidade

Development of Photovoltaic and Light Emitters Diodes Devices of Natural Dyes: new parameters of sustainability

Ivan Frederico Lupiano Dias¹; Dionicio Javier Cardús Chávez²; Manuella Munhoz³; Luiz Carlos Poças⁴; Marco Aurélio Toledo da Silva⁵; Henrique de Santana⁶; José Leonil Duarte⁷; Edson Laureto⁸

Resumo

A procura de produtos ambientalmente amigáveis, com obtenção a partir de fontes facilmente renováveis e de fácil acesso, menor custo, biodegradáveis, menos agressivos à saúde humana, entre outros, levou ao desenvolvimento de tecnologias empregando corantes naturais. Neste trabalho desenvolve-se uma breve revisão sobre corantes naturais, classificação e procedência, suas propriedades químicas e estruturais e discute-se a aplicação destes corantes em dispositivos como células solares - OPVCs (Organic Photovoltaic Cells), células solares sensibilizadas por corante -DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) e diodos emissores de luz - OLEDs (Organic Light Emitters Diodes) entre várias outras aplicações.

Palavras-chave: Dispositivos Orgânicos. Corantes Naturais. Sustentabilidade.

Abstract

The demand for environmentally friendly products, obtaining from easily renewable and easily accessible, lower cost, biodegradable, less aggressive to human health, among others, led to the development of technologies using natural dyes. This work develops a brief review of natural dyes, classification and origin, its chemical and structural properties and discusses the application of these dyes in devices such as solar cells - OPVCs (Organic Photovoltaic Cells), dye-sensitized solar cells -DSSCs (Solar Dye Sensitized cells) and light-emitting diodes - OLED (Organic Light Emission Diodes) among many other applications.

Keywords: Organic Devices. Natural Dyes. Sustainability.

¹ Prof. Sênior - Universidade Estadual de Londrina – Centro de Ciências Exatas - Departamento de Física – idias@sercomtel.com.br

² Aluno Mestrado em Física - Universidade Estadual de Londrina – Centro de Ciências Exatas - Departamento de Física

³ Aluna Graduação em Eng. de Materiais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

⁴ Prof. Adjunto - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina – Departamento Acadêmico de Física

⁵ Prof. Adjunto - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina – Departamento Acadêmico de Física

⁶ Prof. Adjunto - Universidade Estadual de Londrina – Centro de Ciências Exatas - Departamento de Química

⁷ Prof. Adjunto - Universidade Estadual de Londrina – Centro de Ciências Exatas - Departamento de Física

⁸ Prof. Adjunto - Universidade Estadual de Londrina – Centro de Ciências Exatas - Departamento de Física

Introdução

Corantes naturais fazem parte da história humana desde tempos antigos. Seja em manifestações culturais como pintar o corpo ou tingir os cabelos, seja em manifestações artísticas e/ou religiosas, como as pinturas nas cavernas, o homem procurou, em seu meio ambiente, produtos e substâncias da flora, da fauna e de minerais encontrados diretamente na natureza (ou transformando-os por algum processo) para obter padrões de cores para as mais diversas finalidades. Os corantes naturais estão presentes nos vegetais e na pele, olhos e outras estruturas dos animais, bem como em bactérias e fungos (DAVIES, 2004a). Os corantes são constituídos por compostos químicos (pigmentos) que absorvem a luz na região do visível. A cor está associada a uma estrutura molecular específica, o cromóforo. O cromóforo é o responsável pela absorção de energia que coloca a molécula (ou polímero) em um estado excitado. A energia não absorvida é transmitida, refletida e/ou refratada e, capturada pelo olho, gera os impulsos que o cérebro interpreta como cor. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua origem, estrutura química do cromóforo ou características estruturais de seus pigmentos naturais (DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000):

1-Origem: em naturais, sintéticos ou inorgânicos.

2-Estrutura química do cromóforo que compõe os pigmentos em:

a) Cromóforos com sistemas conjugados como, carotenoides, antocianinas, betalainas, sintéticos etc.

b) Porfirinas metal-coordenadas como: mioglobina, clorofila e seus derivados.

3-Característica estrutural de seus pigmentos naturais em:

a) Derivados de Tetrapirróis: clorofilas e grupos heme.

b) Derivados de Isoprenoides: carotenoides eiridoides.

c) Compostos N-heterocíclicos diferentes dostetrapirróis: purinas, pterinas, flavinas, fenazinas, fenoxazinas e betalainas.

d) Derivados de Benzopiranos (compostos heterocíclicos oxigenados): antocianinas e outros pigmentos com flavonoides.

e) Quinonas: benzoquinona, naftoquinona, antraquinona.

f) Melaninas.

Os pigmentos naturais de plantas são encontrados em muitas formas, algumas de alta complexidade. Considerando uma base estrutural comum e sua base biossintética, K. M. Davies (2004) agrupou os principais pigmentos encontrados nas plantas em quatro grupos: as betalainas, os carotenoides, a clorofila e os flavonoides. Na Tabela 1 (baseada na Tabela 1.1, DAVIES, 2004a) são apresentados os tipos mais comuns destes quatro grupos e sua ocorrência nas plantas e outros organismos.

Tabela 1 – Principais pigmentos em plantas e sua ocorrência em outros organismos

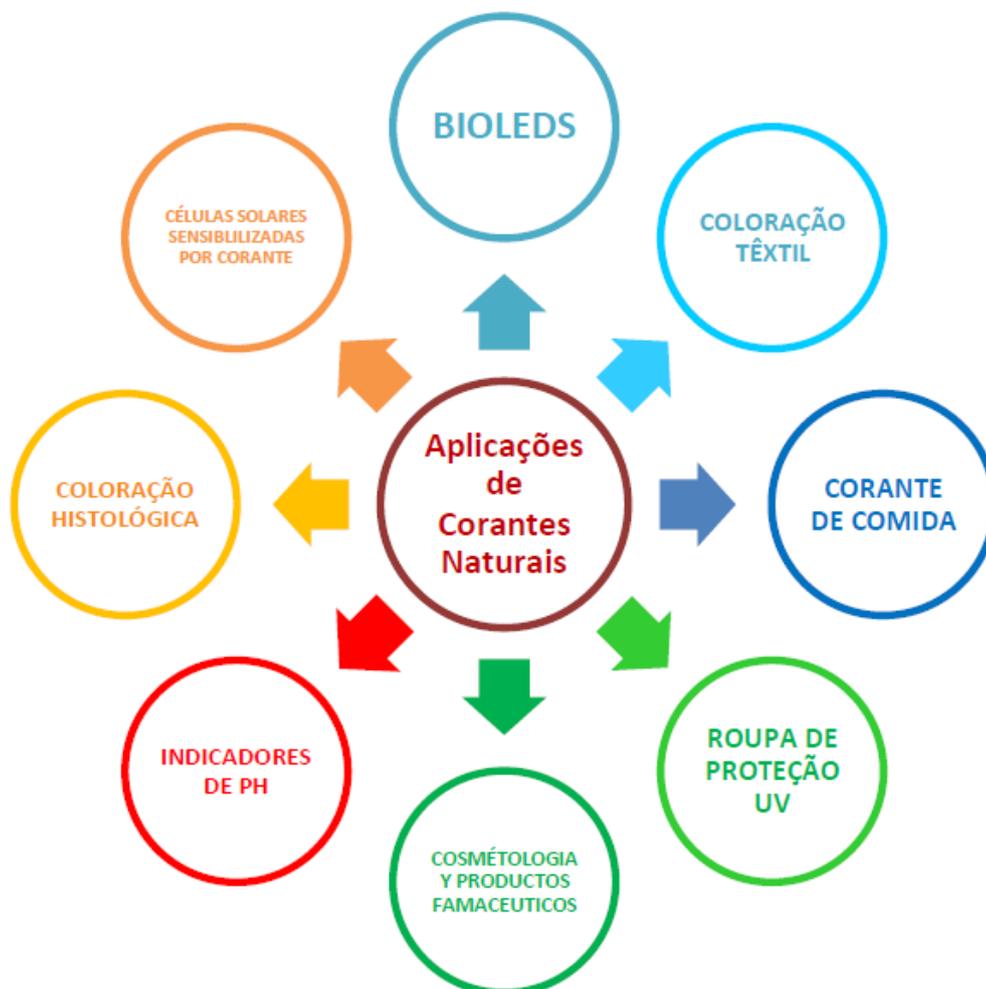
Pigmento	Os tipos mais comuns	Ocorrência
Betalainas	Betacianinas betaxantinas	Beterraba vermelha (Beta vulgaris L.) e alguns fungos
Carotenóides	Carotenos Xantofilas	Plantas (frutas, vegetais e flores) bactérias fotossintéticas, algas e fungos Retido a partir da dieta por alguns pássaros, peixes e crustáceos
Clorofilas	Clorofilas	Todas as plantas fotossintéticas
Flavonóides	Antocianinas Auronas Chalconas Flavonóis Proantocianidinas	Muito comum em plantas, incluindo angiospermas (milho, trigo, gramíneas, rosas, feijão, vagem, etc.), gimnospermas (pinheiros e sequoias), pteridófitas (samambaias e avencas) e briófitas (musgos). Retidos a partir da dieta de alguns insetos

Fonte: baseada na Tabela 1.1, DAVIES, 2004a.

Os corantes naturais eram comumente empregados até a descoberta dos corantes sintéticos em meados do século XIX. A partir daí, devido à capacidade tecnológica de sintetizar corantes, desdenhou-se por certo período de tempo esta cultura dos povos antigos e sua rica herança foi deixada de lado (SINHA; DASSHA; DATTA, 2012). Este conhecimento, entretanto, tem sido mais recentemente empregado, tanto na obtenção de produtos farmacológicos a partir de plantas medicinais conhecidas por culturas indígenas quanto na busca de substitutos de corantes sintéticos na indústria alimentícia para dar cor aos alimentos, roupas e cosméticos ou na produção de dispositivos orgânicos como células

solares - OPVCs (Organic Photovoltaic Cells) (SHAHID; ISLAM; MOHAMAAD, 2013), células solares sensibilizadas por corante - DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) (SHAHID; ISLAM; MOHAMAAD, 2013) e diodos emissores de luz - OLEDs (OHTANI; KITAGAWA; MATSUDA, 2011) entre várias outras aplicações. Um quadro do amplo espectro das possíveis aplicações dos biomateriais e, em especial, dos corantes naturais atualmente é apresentado por M. Shahid et al. (2013) como pode ser visto na Figura 1 (baseado na Fig. 1, SHAHID, ISLAM; MOHAMAAD, 2013), às quais incluímos os BIOLEDs (OHTANI; KITAGAWA; MATSUDA, 2011; RAU et al., 2009).

Figura 1 – Possíveis aplicações de corantes naturais



Fonte: baseado na Fig. 1, SHAHID; ISLAM; MOHAMAAD, 2013.

Diversos motivos; desde os comerciais (dar cor a um produto pode propiciar sua compra), a procura de produtos ambientalmente amigáveis, com obtenção a partir de fontes facilmente renováveis e de fácil acesso, menor custo, biodegradáveis, menos agressivos à saúde humana, entre outros, levaram ao desenvolvimento da pesquisa de corantes naturais (DAVIES, 2004; RAU et al., 2009). A aplicação dos compostos biomoleculares (naturais) em dispositivos como células fotovoltaicas orgânicas e diodos emissores de luz é relativamente recente e está associada, entre outras, a questões ambientais e energéticas.

O consumo de energia no planeta é atendido basicamente por combustível fóssil. O aumento da população mundial e o desenvolvimento econômico dos países leva a uma previsão de consumo de energia de aproximadamente 40 a 50 TeraWatts/ano em 2050 (atualmente é de 20 TeraWatts/ano) (NAE, 2010). Procura-se utilizar fontes de energia alternativas e desenvolver dispositivos e equipamentos que empreguem menor energia em seu funcionamento. Uma das fontes mais promissoras de energia alternativa para atender essa demanda crescente é a energia solar. Em aproximadamente 40 minutos de luz solar diurna a energia fornecida pelo sol é equivalente à quantidade de energia consumida pela população mundial durante um ano (www.thinkglobalgreen.org/solar.html). Atualmente aproveita-se somente 1% desta energia (www.thinkglobalgreen.org/solar.html). Quanto aos equipamentos e dispositivos existe uma pesquisa intensa para obtenção de materiais e tecnologias que empreguem menor energia e que sejam ambientalmente sustentáveis.

Materiais orgânicos sintéticos - em especial os polímeros conjugados semicondutores - podem ser aproveitados na preparação/criação de novos dispositivos que possibilitem o aproveitamento da abundante energia solar existente para a geração de energia, como a fabricação de células fotovoltaicas orgânicas – OPVCs (BRABEC et al., 2003) ou DSSCs (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991) ou que

exijam menor energia para o seu funcionamento, como os diodos emissores de luz orgânicos – OLEDs (STOLKA, 2002). A possibilidade de fabricar dispositivos orgânicos em painéis de grande extensão, flexíveis, integráveis com outros materiais como têxteis, e de baixo custo de produção levou a um forte desenvolvimento da pesquisa desses materiais (GRÄTZEL, 2009). O emprego de materiais orgânicos sintéticos foi um primeiro passo, passando-se mais recentemente a dar atenção também aos compostos naturais.

As tecnologias existentes para a fabricação de dispositivos podem ser grosso modo divididas em dois ramos:

Fotofísico – dispositivos baseados em estruturas compostas por junções tipo p-n (homo e heterojunções) sólidas, dopadas (inorgânicas) ou não necessariamente dopadas (orgânicas) (BRABEC et al., 2003), (KANO, 1998) e

Fotoeletroquímico – dispositivos baseados em estruturas compostas por diferentes materiais (líquidos, gel ou sólidos) que mimetizam o processo de FOTOSSÍNTESE (SHAHID; ISLAM; MOHAMAAD, 2013)

A tecnologia atual dos OLEDs é baseada essencialmente em processos fotofísicos, com junções tipo p-n compondo sua estrutura. A tecnologia de OPVCs (textos geralmente consideram as DSSCs como um tipo de fotocélula orgânica, neste texto, tipificamos considerando a especificidade dos processos foto físico químicos) apresenta maior variedade tecnológica com dispositivos baseados em junções e em processos e mecanismos fotoeletroquímicos.

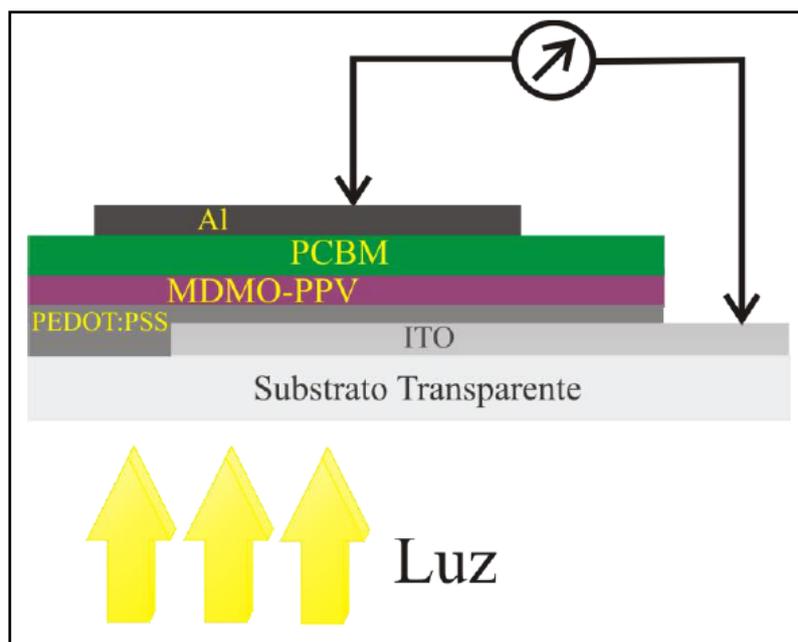
OPVC se OLEDs, baseados na tecnologia de junção são compostos basicamente de camadas de filmes orgânicos depositados sobre um substrato de ITO ou FTO, com contatos metálicos (Au, Al, Ag, etc.). No caso das OPVCs, a luz incidente sobre o dispositivo provoca o surgimento de cargas elétricas positivas e negativas que, sob a ação de um campo elétrico interno, são separadas

gerando uma diferença de potencial. No caso dos OLEDs, a aplicação de um potencial elétrico entre os eletrodos provoca o deslocamento de cargas elétricas positivas e negativas que ao se superporem espacialmente se anulam transformando a energia elétrica em energia luminosa.

A camada ativa, onde ocorrem os processos de criação (OPVCs) ou aniquilação (OLEDs) de cargas com a extinção (absorção) da luz (OPVCs) ou com a geração (emissão) da luz (OLEDs) é composta por camadas simples (single layer heterojunctions) de polímeros orgânicos ou estruturas de bicamadas (bilayer heterojunctions) ou ainda mais complexas, como as Heterojunções Volumétricas – BHJ (Bulk HeteroJunctions) (SUN; SARICIFTCI, 2005). É nesta parte da estrutura, na camada ativa, que se

concentra, essencialmente, a pesquisa por novos materiais em especial os materiais naturais, ou biomateriais. Várias pesquisas se desenvolvem também no sentido de aproveitar materiais naturais na montagem de outros componentes da estrutura das fotocélulas e diodos emissores de luz que possibilitem a otimização do aproveitamento da luz no caso de OPVCs, como as camadas bloqueadoras (blocking layers), ou das cargas elétricas no caso de OLEDs ou mesmo como substratos. A eficiência de dispositivos fotovoltaicos puramente orgânicos, entretanto ainda é baixa, com valores variando de 3% a 7% (GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W., 2010). Na Figura 2 é apresentada a estrutura típica de uma OPVC (ou um OLED) de bicamada.

Figura 2 – Dispositivo OPVC de bicamada ou heterojunção. Mudando os materiais podemos fabricar um OLED.



Fonte: o próprio autor.

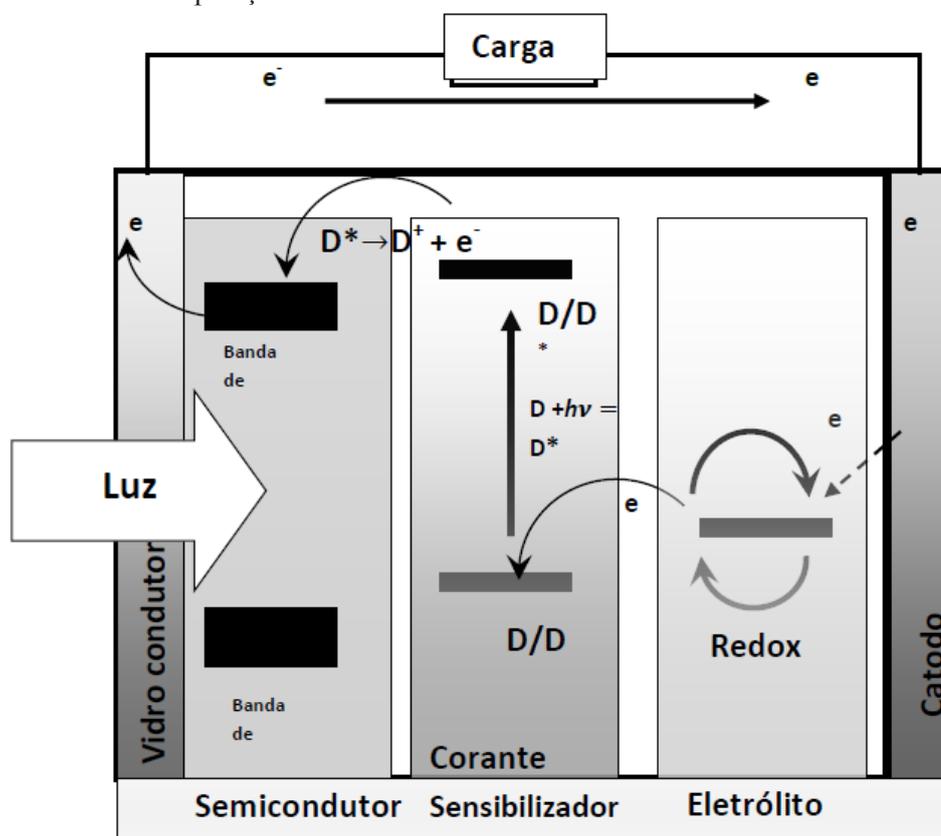
Dispositivos fotoeletroquímicos, como as células de Grätzel ou células solares sensibilizadas por corante – DSSCs, foram desenvolvidos de modo a mimetizar os processos de fotossíntese nas

plantas (BURSCHKA et al., 2013). Uma DSSC típica é fabricada com a superposição de um fotoeletrodo transparente (anodo), uma solução eletrolítica e um contra eletrodo (catodo). O

fotodíodo transparente é composto por um filme poroso de TiO_2 depositado sobre um substrato de FTO (em vidro) sensibilizado por um corante; a solução eletrolítica é formada, geralmente, por solventes orgânicos contendo um par redox geralmente iodeto/triiodeto e o contra eletrodo por FTO sobre vidro cobertos por um filme de platina. O corante sensibilizador mais empregado é um complexo polipiridínico contendo rutênio (Rh). A

luz ao incidir sobre a fotocélula excita o corante, promovendo um elétron para um estado excitado que devido ao adequado acoplamento das bandas de energia é deslocado para o filme de TiO_2 . Daí o elétron se move para os polos elétricos da célula. A recarga de elétrons no corante é realizada por um processo de oxiredução na solução eletrolítica. Na Figura 3 é mostrado um esquema com os princípios de funcionamento de uma DSSCs.

Figura 3 – Representação esquemática dos níveis de energia e processos envolvidos na operação de uma DSSC.



Fonte: o próprio autor

O complexo polipiridínico à base de Rh tem por características uma grande absorção em praticamente todo o espectro eletromagnético na região do visível e alta eficiência na transferência de carga devido ao forte acoplamento químico ao TiO_2 . Contudo o Rh é um metal relativamente escasso e, portanto, caro como matéria prima mineral, além de envolver

processos de extração com múltiplos passos com emprego de técnicas de purificação caras e, por ser um metal pesado, é ambientalmente nocivo. Diferentes tipos de corantes têm sido empregados como alternativa ao complexo polipiridínico de Rh, entre eles os corantes naturais, porém com ainda relativo insucesso no que se refere à obtenção de

eficiências comparáveis aos complexos envolvendo o Rh. A pesquisa desta alternativa, corantes naturais, entretanto, é recente o que torna atrativo seu estudo em função de possibilidades de pesquisa e quanto ao seu baixo custo, sustentabilidade ambiental e facilidade ao acesso a fontes de matéria prima.

As células de Grätzel, atingiram a marca de eficiência de 11,9%, já sendo fabricados comercialmente (GRÄTZEL, 2009). Desenvolvimentos recentes já possibilitaram a esta tecnologia atingir o patamar de 15% (NARAYAN; 2012). Por outro lado, células de Si cristalino de alta pureza permitem atingir uma eficiência de 25% (GREEN et al., 2010). Vários problemas tecnológicos permeiam a pesquisa destes dispositivos. Um dos maiores problemas é a compatibilização dos materiais e estruturas com o espectro solar (YOSHIKAWA, 2009).

Aplicação de Corantes Naturais

Em função da aplicação desejada, OLEDs, OPVCs, DSSCs, os biomateriais a serem empregados na fabricação de dispositivos - diodos emissores de luz e células fotovoltaicas mais precisamente - devem atender condições bastante específicas:

-OLEDs - Para aplicação em OLEDs os materiais devem ter boa eletroluminescência, isto é eficiência na transformação de pares de carga gerados por uma diferença de potencial em luz, estabilidade, bom acoplamento elétrico com os contatos, boas propriedades de transporte dos portadores de carga. A capacidade de trabalhar a baixas voltagens de entrada reduz o aquecimento por efeito joule e aumenta o tempo de vida do dispositivo. A fabricação de OLEDs orgânicos no atual momento ainda é basicamente associada a polímeros orgânicos conjugados sintéticos (BRABEC et al., 2003). O emprego de corantes naturais na fabricação de OLEDs – os BIOLEDs - ainda é muito pequeno, concentrando-se sua fabricação em BIOLEDs de clorofila (OHTANI; KITAGAWA; MATSUDA, 2011) e DNA (OHTANI; KITAGAWA; MATSUDA, 2011)

-OPVCS - Para a fabricação de OPVCs a absorção adequada na camada ativa está associada a um bom acoplamento do dispositivo com o espectro da luz solar, com a diminuição da reflexão nas interfaces e materiais orgânicos com altos coeficientes de absorção. É necessário ponderar, para obter máxima eficiência, entre uma resistência em série mínima com uma espessura do filme a mais fina possível e para obter alta absorção a necessidade de filmes mais espessos. O transporte se dá basicamente por processos de difusão. Além disso, como a energia de ligação excitônica é muito alta e a separação de cargas somente ocorre na interface, para haver alta eficiência é necessária uma alta proporção de éxcitons atingindo a interface em relação ao número de éxcitons gerados. O pequeno comprimento de difusão característico do éxciton é então o fator limitante para a espessura da camada. Regra geral, uma das condições a serem respeitadas para que ocorra a dissociação do éxciton é que a diferença entre os níveis de energia LUMO do Doador e Aceitador seja maior que a energia de ligação excitônica.

A mobilidade dos portadores de carga nos polímeros é baixa em comparação a dos inorgânicos e uma vez que se temos cargas movendo-se em polímeros diferentes temos também mobilidades diferenciadas. A baixa mobilidade aumenta a probabilidade de redução do número de portadores por armadilhas (*traps*) devido a defeitos. A diferença das mobilidades pode ainda ocasionar atraso na chegada de um dos portadores nos eletrodos com efeitos prejudiciais ao seu desempenho da OPVC. A coleta de carga depende das características da interface. Um dos fatores importantes na região próxima aos eletrodos é a velocidade de recombinação superficial. Os diferentes portadores de carga podem ter diferentes velocidades de recombinação superficial e aquele com velocidade mais baixa pode se acumular na região próxima ao eletrodo. Este acúmulo cria uma região de carga espacial provocando um encurvamento dos níveis HOMO e LUMO o que pode afetar a eficiência do dispositivo.

Extensa pesquisa está em desenvolvimento em OPVCs (BRABEC et al., 2003; SUN; SARICIFTCI, 2005 e DIAS; DA SILVA, 2012; JØRGENSEN et al., 2013). Algumas alternativas são baseadas em materiais orgânicos sintéticos puros em estruturas de bicamada como MDMO-PPV/PCBM ou blendas como P3HT:PCBM ou ainda em estruturas híbridas (inorgânico/orgânico) como TiO_2 /P3HT (BRABEC, et al., 2003). O emprego de corantes naturais em fotocélulas está na gênese da pesquisa de células orgânicas, com o trabalho de Tang e Albrecht, ainda em 1975 (TANG; ALBRECHT, 1975) empregando a clorofila para fabricar uma fotocélula de camada simples. Existem registros recentes de pesquisas envolvendo blendas de corantes naturais com o fulereno PCBM, em heterojunções volumétricas (WANG, et al., 2013). A pesquisa sobre a aplicação dos corantes naturais em fotocélulas atualmente se concentra, entretanto, nas células fotoeletroquímicas - as DSSCs.

-DSSCs - No caso de DSSCs os corantes devem ter boa absorção na região visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético, serem bem adsorvidos sobre a superfície do óxido semiconductor (no caso o TiO_2), proporcionarem boa injeção de elétrons na banda de condução do óxido ($E_{\text{LUMOcorante}} > E_{\text{BCTiO}_2}$) e possuir grupos químicos (=O, -OH) que permitam um bom acoplamento aos sítios Ti(IV) sobre a superfície do óxido. A energia $E_{\text{HOMOcorante}}$ deve ser mais negativa que o potencial redox, $E_{\text{redox}} (I/I_3^-)$, para que ocorra a recarga rápida das moléculas dos corantes reduzidas. Além disso, os corantes devem ter boa estabilidade térmica e não se fotodegradarem facilmente.

A absorção é baixa devido à pequena secção de choque do corante para captura da luz (a área da molécula é muito maior). Daí a necessidade do emprego de filmes nanoporosos, com grande superfície interna, em lugar de semicondutores com superfície plana, propiciando a adsorção de grande número de moléculas do corante. Além disso, a estrutura nanoporosa possibilita o espalhamento difuso da luz dentro do eletrodo aumentando as chances da interação luz - cromóforo. Outros fatores intervenientes são a densidade de

aceitadores no TiO_2 e a separação espacial entre a superfície do óxido e o corante.

O transporte de elétrons no TiO_2 é acompanhado pela difusão dos cátions I^- e I_3^- no eletrólito. Parâmetros como a constante dielétrica e a viscosidade destes meios, portanto, interferem decisivamente na eficiência da célula. Quanto ao eletrólito deve ser transparente, de preferência, pois a absorção de luz por ele subtrai fótons para o corante. O eletrólito deve ter fluidez e facilidade para se incorporar na estrutura nanoporosa 3-D do TiO_2 e devem ter propriedades que garantam a rápida difusão dos portadores de carga, que proporcionem a rápida redução do corante oxidado e um bom contato superficial com ambos os eletrodos.

Devido ao sucesso na obtenção de grandes eficiências - tecnologia recente de células foto eletroquímicas empregando eletrólito sólido possibilitou obter 15% de eficiência (BURSCHKA et al., 2013) - a pesquisa neste tipo de foto células está em grande crescimento (ZHANG et al., 2013) nos últimos anos. A pesquisa com a alternativa de corantes naturais também se concentra neste tipo de foto célula (SHAHID; ISLAM; MOHAMMAD, 2013 e NARAYAN, 2012).

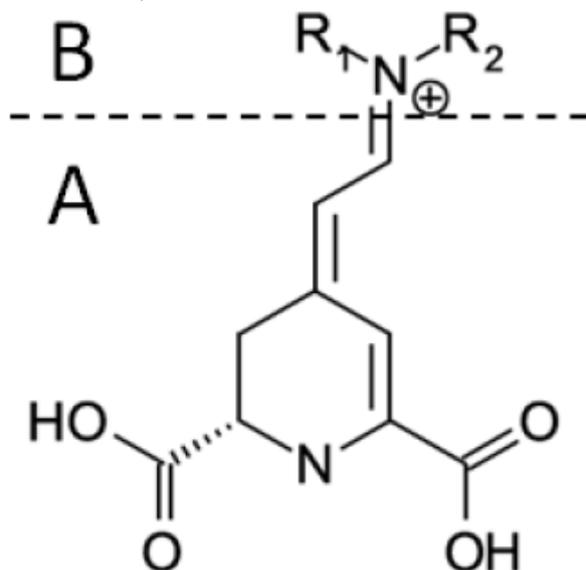
Breve Revisão Sobre Corantes Naturais

Os corantes naturais mais comuns são: Betalainas, Carotenoides, Clorofilas, Flavonoides (Antocianinas) embora outros corantes de emprego geral (ex: índigo) não façam parte destes grupos.

Betalainas

As betalainas compreendem compostos com estruturas derivadas do ácido betalâmico. Esta estrutura pode ser visualizada na Figura 4 (baseada na Fig. 19, DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000). Dependendo dos radicais que se agregam (R1, R2 - H ou anel aromático) podem ser divididas em dois grupos estruturais: as betaxantinas, de cor amarela, e as betacianinas, de cores vermelha ao violeta. São solúveis em água e substituem as antocianinas (flavonoides) em muitas famílias de plantas.

Figura 4 – Fórmula geral da betalaina com A) o núcleo comum à todas as moléculas e B) a estrutura que caracteriza as betacianinas das betaxantinas, R1 e R2.



Fonte: (baseada na Fig. 19, DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000).

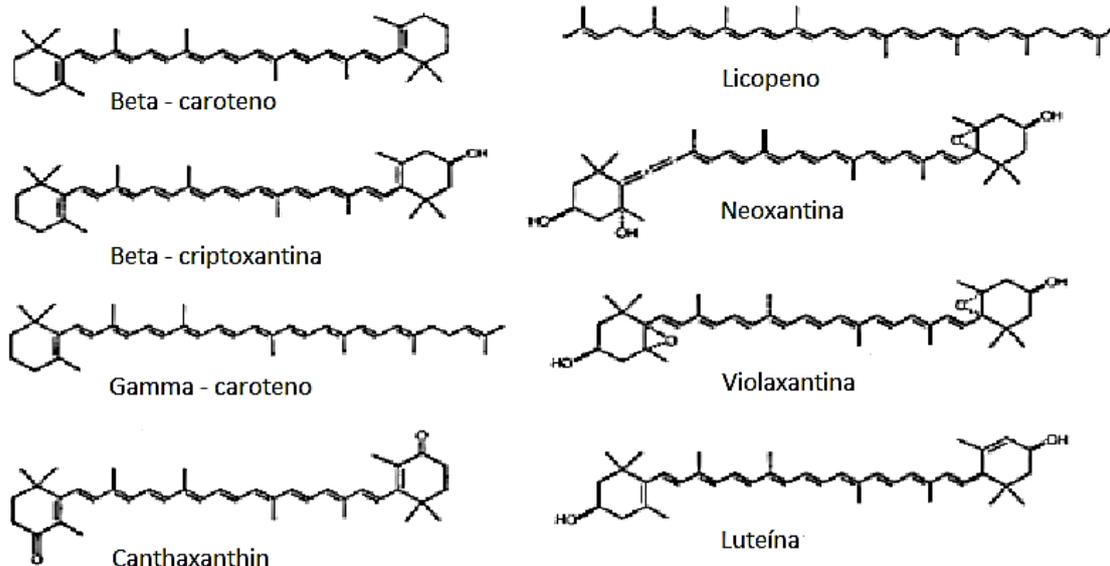
Exemplos de betalainas são a betanidina, miraxantina – I e –II, amarantina, indicaxantina. Boas revisões a respeito destes pigmentos podem

ser visto em Delgado, Jiménez; Paredes, (2000) e Zry e Christinet, (2004).

Carotenoides

Os carotenoides podem ser considerados como derivados do licopeno (C₄₀H₅₆) por diferentes processos químicos envolvendo hidrogenação, inserção de oxigênio, migração da ligação dupla, etc. Formam o maior grupo de pigmentos e existem tanto em organismos que realizam a fotossíntese como os que não a realizam. São responsáveis por muitas das cores vermelho, laranja, amarelo em frutos, fungos, flores, insetos, pássaros, crustáceos etc.. Somente plantas e micro-organismos, entretanto, podem sintetizar os carotenoides. São classificados, de acordo com sua estrutura química, como carotenos – constituídos basicamente de C e H e oxicarotenoides (xantofils) – constituídos de C, H e O. Modificações na cadeia simples expandem o intervalo de cores destes pigmentos. Não são solúveis em água. A estrutura do licopeno e vários outros exemplos de carotenoides podem ser vistas na Figura 5 (baseada na Fig. 10.13, CUTTRISS; POGSON, 2004).

Figura 5 – Exemplos e estruturas de alguns carotenoides.



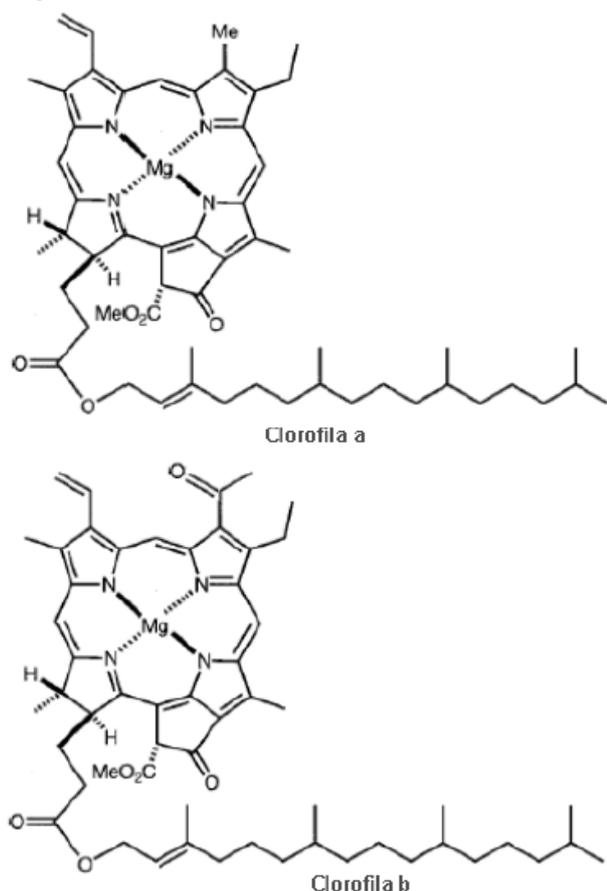
Fonte: baseada na Fig. 10.13, CUTTRISS, POGSON, 2004.

Boas revisões a respeito destes pigmentos podem ser vistas em DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000 e CUTTRISS, POGSON, 2004.

Clorofila

As clorofilas são pigmentos responsáveis, em plantas e organismos fotossintéticos, pela captura e transdução da energia da luz. Absorve luz em intervalos razoavelmente estreitos de comprimento de onda nos limites do espectro eletromagnético, vermelho e azul, gerando portanto, a cor verde tão característica das folhas de vegetais superiores. Existem diversos tipos de clorofila sendo as mais importantes, a clorofila a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) e a clorofila b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$). Estas clorofilas mostram luminescência quando irradiadas com luz azul. Não são solúveis em água. A estrutura química de ambas é mostrada na Figura 6 (baseada na Fig. 10.11, WILLOWS, 2004).

Figura 6 – Estruturas das clorofila-a e clorofila-b.



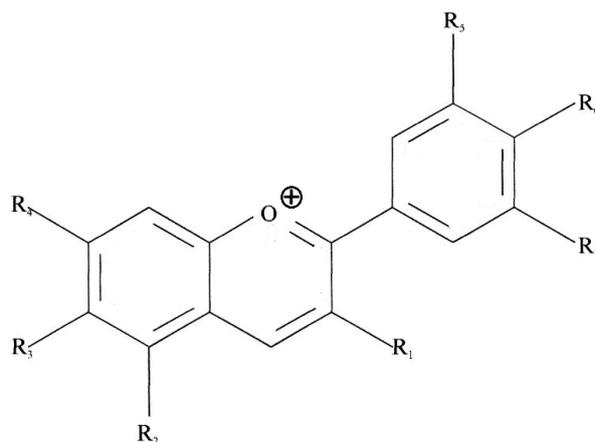
Fonte: baseada na Fig. 10.11, WILLOWS, 2004.

Uma boa revisão a respeito da clorofila pode ser encontrada em WILLOWS, 2004.

Flavonoides

Os flavonoides são os pigmentos florais mais importantes, possibilitando muitas cores na região visível do espectro. As antocianinas são o pigmento flavonoide mais importante. A estrutura química das antocianinas pode ser vista na Figura 7 (baseada na Fig. 15, DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000). Os Rx ($x = 1$ a 7) podem ser H, OH ou OCH_3 .

Figura 7 – Estrutura básica das antocianinas. Rx ($x = 1$ a 7) podem ser H, OH, COOH, dependendo do pigmento.



Fonte: baseada na Fig. 15, DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000.

Flores podem conter misturas de diferentes tipos de antocianinas possibilitando grande variação de cores. São solúveis em água e excludentes às betalainas. Exemplos são a delphinidina, triacetidina, malvidina, petunidina.

Boas revisões a respeito destes pigmentos podem ser vistas em DELGADO; JIMÉNEZ; PAREDES, 2000 e SCHWINN K. E.; DAVIES; K., 2004.

Outros pigmentos

Embora muito da pesquisa e do entendimento da rota biosintética de formação dos corantes naturais se concentre nos quatro grupos principais apresentados acima há um grande número de pigmentos empregados como corantes em têxteis, cosméticos, alimentação, entre outras aplicações, que não pertencem a estes grupos e que são historicamente usados pelos seres humanos (DAVIES, 2004b). São pigmentos pertencentes aos grupos das quinonas, quinoalconas, apocarotenoides, fenilfenalenonas, xantonas, entre outros. São obtidos em vários tipos de plantas, bactérias e fungos. Possibilitam um largo espectro de cores. Exemplos são a hena, índigo, shikonin, urucum, açafrão, mangostins. Uma boa revisão a respeito destes pigmentos mais raros pode ser encontrada em DAVIES, 2004a.

Células foto eletroquímicas com corantes naturais ainda apresentam baixa eficiência devido à fraca interação entre o corante e o óxido metálico TiO_2 , a baixa absorção na região do visível e o arranjo estrutural da molécula do corante que por vezes dificulta a adsorção física do mesmo sobre o óxido. Condições da extração do corante como o solvente, a temperatura e o pH interferem na eficiência e na estabilidade do dispositivo (CHANG; LO, 2010). O emprego dos corantes naturais, entretanto, já mostra resultados interessantes. Calógero et al. (2012) analisando corantes contendo betalaína extraídos da pera espinhosa siciliana e contendo antocianina extraído de amora obtiveram eficiências respectivamente de 2,06 % e 1,13 % para DSSCs com filme de TiO_2 com 13,3 μm de espessura (CALOGERO, G.; YUM, J. H.; SINOPOLI, A.; DI MARCO, G.; GRÄTZES, M.; NAZEERUDDIN, M. K., 2012). Valores um pouco menores foram encontrados para espessuras do óxido metálico de 9,3 μm ; respectivamente 1,87 % e 1,07 %. Sandquist and McHale (SANDQUIST; MCHALE, 2011) usando corantes com betalaina mas com modificações com camadas bloqueadoras com tratamento por TiCl_4 obtiveram uma eficiência

de 2,7 %, possivelmente o resultado mais expressivo até o momento para os corantes naturais puros. A betalaina contém o radical carboxílico (COOH) que permite um bom acoplamento químico das moléculas do corante com o TiO_2 . E. Yamazaki et al. (YAMAZAKI et al., 2007) obtiveram eficiências de 0,16 % e 0,56 % para os carotenoides crocina e crocitina. A crocitina possui um grupo carboxílico que possibilita ligação química com o TiO_2 . O resultado inferior ao das betalaínas pode ser resultante das diferentes conformações estruturais das moléculas dos diferentes corantes. Os carotenoides possuem uma longa cadeia alcano que não permite o melhor arranjo à transferência de carga do corante para o TiO_2 , embora tenham uma boa ligação química. (KUMARA, G. R. A.; KANEKO, S.; OKUYA, M.; AGYEMAN, B. O.; KONNO, A.; TENNAKONE, 2006) misturando clorofila e betalaina (clorofila e shisonina) a partir de folhas do shisho, uma planta chinesa, obtiveram uma eficiência de 1,31 % para DSSCs com a mistura e valores menores para os corantes separadamente (respectivamente 0,59 % e 1,01 % para a clorofila e a shisonina). Outros autores registraram resultados semelhantes misturando clorofila e antocianina, mostrando valores mais altos da eficiência para a mistura, 0,722 %, que para os corantes separados – 0,597 % para a clorofila e 0,548 % para a antocianina. Corantes sintéticos obtidos dos naturais também mostram resultados bastante promissores de eficiência. Derivada da clorofila natural, a clorina e-6, permite obter eficiências de 4% (IKEGAMI et al.; 2008); (WANG et al., 2007), (WANG et al., 2008) fazendo modificações estruturais em uma antocianina (a cumarina) e empregando como corante em uma DSSC obtiveram eficiência de 7,6%.

Conclusões

Não é fácil encontrar, na natureza, corantes naturais contemplando todas as propriedades estruturais, físicas, químicas, foto-físicas e foto eletroquímicas necessárias à fabricação de dispositivos optoeletrônicos como os OLEDs,

OPVCs, DSSCs. Os corantes naturais, entretanto, diferentemente dos sintéticos, são fáceis de preparar, baratos, não tóxicos, ambientalmente amigáveis, completamente biodegradáveis, de fácil disponibilidade, abundantes, com processos de purificação simples. Aplicações em determinado tipo de estruturas podem ser competitivas em relação às tecnologias atuais. A baixa eficiência das OPVCs, por exemplo, pode ser compensada pelo baixo custo de painéis grandes com uma performance de custo (eficiência/custo do corante) bastante alta quando comparada com a dos orgânicos sintéticos. Seu estudo contribui ainda para a perspectiva interdisciplinar do conhecimento envolvendo biologia, física, química, processos eletroquímicos, energia.

Referências

- BRABEC, C.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; SARICIFTCI, N. S. *Organic photovoltaics: concepts and realization*. Alemanha: Springer Verlag, 2003. (Springer Series in Materials Science).
- BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Letter Nature*, v. 499, p. 316-319, jul. 2013
- CALOGERO, G.; YUM, J. H.; SINOPOLI, A.; DI MARCO, G.; GRÄTZEL, M.; NAZEERUDDIN, M. K.; Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, v. 86, n. 5, p. 1563-1575, 2012.
- CHANG, H.; LO, Y. J. Pomegranate leaves and multiberry fruit as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, v. 84, p. 1833, 2010.
- CUTTRISS, A.; POGSON, B. Carotenoids. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual plant reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004. v. 14, cap. 3, p. 57.
- DAVIES, K. An introduction to plant pigments in biology and commerce. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual Plant Reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004a. v. 14, cap. 1, p.1
- _____. Important rare plant pigments. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual Plant Reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004b. v. 14, cap. 7, p. 214.
- DELGADO, F., JIMÉNEZ, A.; PAREDES, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains: characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 40, n. 3, p. 173-289, 2000.
- DIAS, I. F. L.; DA SILVA, M. A. T. *Polímeros semicondutores*. São Paulo: Livraria da Física, 2012.
- GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of Chem. Res.*, 42, 1788, 2009.
- GREEN, M. A.; EMERY, K.; HISHIKAWA, Y.; WARTA, W. Solar Efficiency Tables *Prog. Photov. Res. and Applic.*, v. 18, p. 144, 2010.
- <http://www.thinkglobalgreen.org/solar.html>
Acessado em 02/06/2014
- IKEGAMI, M.; OZEKI, M.; KIJITORI, Y.; MIYASAKA, T. Chlorin-sensitized high-efficient photovoltaic cells that mimic spectral response of photosynthesis. *Electrochemistry*, v. 76, p. 140, 2008.
- JØRGENSEN, M.; CARLÉ, J. E.; SØNDERGAARD, R. R.; LAURITZEN, M.; DAGNÆS-HANSEN, N. A.; BYSKOV, S. L.; ANDERSEN, T. R.; LARSEN-OLSEN, T. T.; BÖTTIGER, A. P.L.; ANDREASEN, B.; FU, L.; ZUO, L.; LIU, Y.; BUNDGAARD, E.; ZHAN, X.; CHEN, H.; KREBS, F. C. The state of organic solar cells: A meta analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 119, p. 84, 2013.
- KANO, K. *Semiconductor devices*. New Jersey, USA: Prentice Hall Inc., 1998

- KUMARA, G. R. A.; KANEKO, S.; OKUYA, M.; AGYEMAN, B. O.; KONNO, A.; TENNAKONE, K. Shiso leaf pigments for dye-sensitized solid-state solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 90, p. 1220, 2006.
- NAE – National Academy of Engineering, 30 Abr/2010 <<http://www.nae.edu>> Acesso em: 22 out. 2010
- NARAYAN, M. R. Review: dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 208, 2012.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. ; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* v. 353, p. 737, 1991.
- OHTANI, N.; KITAGAWA, N.; MATSUDA, T.; Fabrication of organic light-emitting diodes using photosynthetic pigments extracted from spinach. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 50, p. 01BC08-1, 2011.
- RAU, I.; GROTE, J. G.; KAJZAR, F.; PAWLICKA, A. DNA: novel nanomaterial for applications in photonics and electronics. *Comptes Rendus Physique*, v. 13, p. 853, 2012.
- SANDQUIST, C.; MCHALE, J.I.; Improved efficiency of betanin-based dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemical Biology A: Chem.* v. 221, p. 90, 2011.
- SCHWINN, K. E.; DAVIES, K. M. Flavonoids. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual plant reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004. v. 14, cap. 4, p. 92.
- SHAHID, M.; ISLAM S.; MOHAMAAD, F. Recent advancements in natural dyes applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 53, p. 310, 2013.
- SINHA, K.; DASSAHA, P.; DATTA, S.; Extraction of natural dyes from petals of Flame of Forest (Butea Monosperma) flower: Process optimization using response surface methodology (RSM). *Dyes and Pigments*, v. 94, p. 212, 2012.
- STOLKA, M. (Ed.). *Organic light emitting diodes (OLEDs) for general illumination update 2002*. Washington, DC, OIDA Optoelectronics Industry Development Association, 2002.
- SUN, S.; SARICIFTCI, N. S. (Ed.). *Organic photovoltaics: mechanisms, materials and devices*. Florida, USA: Taylor & Francis, 2005.
- TANG, C. W.; ALBRECHT, A. C. Photovoltaic effects of metal – chlorophyll -a - metal sandwich cells. *J. Chem. Phys.* v. 62, p. 2139, 1975.
- WANG, X.-F.; WANG, L.; WANG, Z.; WANG, Y.; TAMAI, N.; HONG, Z.; KIDO, J. Natural Photosynthetic Carotenoids for Solution-Processed Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 2, 804, 2013.
- WANG, Z. S.; CUI, Y.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; HARA, K. Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, p. 7224, 2007.
- WANG, Z.-S.; CUI, Y.; DAN-OH, Y.; KASADA, C.; SHINPO, A.; HARA, K. Molecular design of coumarin dyes for stable and efficient organic dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 17011, 2008.
- WILLOWS, R. D. Chlorophylls. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual plant reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004. v. 14, cap. 2, p. 23.
- YAMAZAKI, E.; MURAYAMA, M.; NISHIKAWA, N.; HASHIMOTO, N.; SHOYAMA, M.; KURITA, O. Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, v. 81, p. 512, 2007.
- YOSHIKAWA, S. Current status and the future of organic solar cells. Thailand: WREC: World Renewable Congress Bangkok, 2009.
- ZHANG, S.; YANG, X.; NUMATA, Y.; HAN, L. Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges. *Energy & Environmental Science*, v. 6, p. 1443-1464, 2013.

ZRY, J.; CHRISTINET, L. Betalains. In: DAVIES, K. M. (Ed.). *Annual plant reviews*. UK: Blackwell Publishing CRC Press, 2004. v. 14, cap. 6, p. 185.

Recebido em 7 abril, 2016 – Received on April 7, 2016
Aceito em 5 Julho, 2016 – Accepted on July 5, 2016