

EM BUSCA DA SUSTENTABILIDADE: CÉLULAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR EXTRATOS NATURAIS

Antonio Otávio T. Patrocínio e Neyde Y. Murakami Iha*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 6/3/09; aceito em 28/9/09; publicado na web em 25/2/10

TOWARD SUSTAINABILITY: SOLAR CELLS SENSITIZED BY NATURAL EXTRACTS. The present work reports the use of anthocyanins extracted from mulberry (*Morus Alba L.*), raspberry (*Rubus Idaeus L.*) and blueberry (*Vaccinium myrtillus L.*) as sensitizers in dye-sensitized solar cells. The conversion efficiency of these devices is dependent on the extracts employed and can be rationalized in terms of their composition and spectral properties. Solar cells sensitized by the mulberry extract showed the highest efficiency among the fruits investigated. Moreover, a 16 cm² active area solar cell with the mulberry extract has presented fair good efficiency of conversion for natural dye-based solar cells, besides stability over twenty weeks, showing perspectives for developing these low cost devices with a commercial viability.

Keywords: dye sensitized solar cells; anthocyanins; natural extracts.

INTRODUÇÃO

A sociedade vive atualmente o desafio de desenvolver ações que garantam simultaneamente a manutenção dos ecossistemas ao redor do mundo e a oferta de energia e de insumos à população. O acúmulo de CO₂ na atmosfera e todas as mudanças climáticas associadas a esse fenômeno são indicativos da necessidade de soluções em um prazo relativamente curto.¹⁻³

Uma das metas para promover o desenvolvimento sustentável consiste em diversificar a matriz energética mundial e aumentar a contribuição das fontes renováveis de energia, como energia solar, eólica e biomassa. Dentre as energias renováveis, a energia solar se destaca pela enorme disponibilidade, 3x10²⁴ J por ano, o que supera o consumo mundial atual de 4.1x10²⁰ J.^{4,5}

As células solares sensibilizadas por corante, *Dye-Cells*[®], são uma das possibilidades mais promissoras de aproveitar a energia solar para geração de eletricidade em bases competitivas com o custo atual da energia convencional.⁶⁻¹³ Células solares com eficiências de até 11% vêm sendo preparadas empregando complexos de Ru(II) como sensibilizadores.¹⁴ Apesar de eficientes, os complexos de Ru(II) exigem etapas de síntese e purificação, e por isso respondem por grande parte do custo final do dispositivo.¹²

Diversos trabalhos recentes têm mostrado a viabilidade da substituição dos complexos metálicos por espécies orgânicas com alta absorção na região do visível e que são capazes de atuar como sensibilizadores eficientes.¹⁵⁻²⁴ Nesse sentido, a natureza oferece um grande número de sensibilizadores como taninos, derivados da clorofila e antocianinas, que vêm sendo utilizados em células solares.²⁵⁻³⁴ O Laboratório de Fotoquímica e Conversão de Energia, LFCE, vem contribuindo nessa área desde 1997,^{7,35-37} e mostrando a aplicação de diversos extratos naturais como fontes de antocianinas, que atuam como sensibilizadores ao se adsorverem à superfície do óxido semicondutor, absorverem luz e promoverem a fotoinjeção.

Neste trabalho, extratos de amora (*Morus Alba L.*), framboesa (*Rubus Idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*) foram avaliados como fontes de antocianinas para as *Dye-Cells*[®]. Os parâmetros fotoeletroquímicos das células solares preparadas com cada extrato foram determinados e racionalizados em função da composição do extrato e das respectivas características espectrais. Adicionalmente, um teste

de estabilidade foi realizado com uma *Dye-Cell*[®] sensibilizada com o extrato de amora e comparado com os resultados obtidos com um dispositivo empregando um corante sintético padrão. Os resultados mostraram a estabilidade antes nunca observada e o potencial em desenvolver células solares sensibilizadas por extratos naturais que apresentem viabilidade comercial.

PARTE EXPERIMENTAL

A obtenção dos extratos naturais de amora (*Morus Alba L.*), framboesa (*Rubus Idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*) foi feita conforme o procedimento descrito na literatura,^{35,36} macerando-se as frutas frescas e lavadas. O desempenho dos extratos como sensibilizadores foi comparado ao do sensibilizador padrão *cis*-[Ru(dcbH₂)(NCS)₂], N3, que foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura.³⁸⁻⁴⁰

Para a preparação dos fotoanodos, filmes de TiO₂, obtidos a partir da rota sol-gel,⁴¹ foram depositados por meio da técnica *painting* sobre vidros recobertos com uma camada condutora de óxido de estanho dopado com fluoreto, FTO (R = 10 Ω/□, Pilkington). Após a deposição, os filmes foram secos à temperatura ambiente e sinterizados a 450 °C por 30 min. Em seguida, foram imersos em uma solução etanólica saturada de N3, ou nos extratos aquosos das frutas já mencionadas. Células fotoeletroquímicas com 0,5 cm² de área ativa foram montadas com o fotoanodo e um contraeletrodo numa disposição tipo sanduíche. Como contraeletrodo, utilizou-se outro substrato condutor FTO recoberto com uma fina camada de platina. Como mediador, utilizou-se uma solução de I₃/I⁻ (0,03/0,3 mol L⁻¹) em acetonitrila/3-metil-2-oxazolidinona (9:1 v/v). O mesmo procedimento foi usado para a construção das células solares com área ativa de 16 cm². Tais células foram seladas utilizando o termoplástico *Surlyn* 1601-2 (Dupont) e vedadas com uma resina selante (*DyeSol*).

As células solares foram caracterizadas por meio de curvas corrente-potencial, I-V, e espectros de ação, APCE, conforme descrito anteriormente.^{37,41} Para a obtenção das curvas I-V, um potenciostato/galvanostato PAR273A e um simulador solar (Newport) equipado com um filtro AM1,5 direto foram utilizados.

Os espectros de ação foram obtidos em um sistema Oriel constituído por uma lâmpada de xenônio (400 W) e um monocromador do tipo Czerny-Turner de 0,25 m, equipado com uma rede de difração de 1800 linhas nm⁻¹. Os valores de APCE em cada comprimento de

*e-mail: neydeih@iq.usp.br

onda de irradiação foram determinados pela Equação 1.

$$APCE(\lambda) = \frac{hc}{\lambda e P_{irr}} \frac{J}{(1-10^{-A(\lambda)})} \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga elementar, J é a densidade de corrente determinada, P_{irr} é a intensidade da luz incidente e $A(\lambda)$ é a absorvância no comprimento de onda de irradiação.

RESULTADOS

As soluções dos extratos investigados apresentam bandas intensas de absorção na região visível do espectro, Figura 1, atribuídas às antocianinas presentes nas frutas. Devido aos grupos hidroxila, as antocianinas são capazes de se adsorverem quimicamente à superfície do filme semicondutor. Após a sensibilização, observa-se um deslocamento batocrômico das bandas e, conseqüentemente, um aumento da sobreposição com o espectro solar.

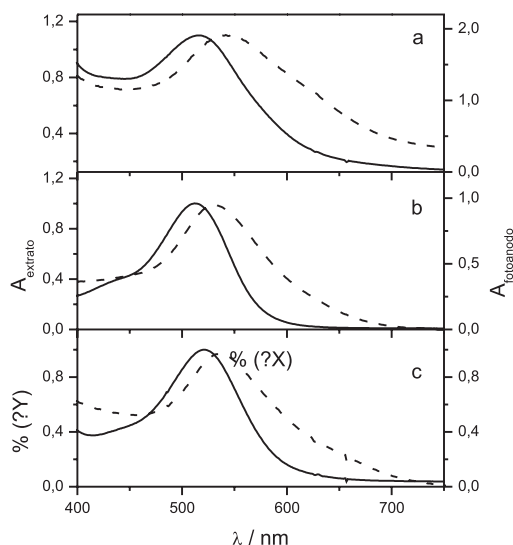


Figura 1. Espectros eletrônicos das soluções aquosas de extratos (—) e dos fotoanodos (---) de amorá (a), framboesa (b), e mirtilo, (c)

As antocianinas são formadas por um flavonoide ligado covalentemente a um glicosídeo.^{42,43} Quando livres dos glicosídeos, os flavonoides são chamados antocianidinas, Figura 2. A Tabela 1 lista as principais antocianidinas presentes nas frutas investigadas. Os glicosídeos presentes em cada uma das espécies podem variar em função do tipo de solo, fertilização etc.

Tabela 1. Antocianidinas presentes em extratos de amorá (*Morus Alba L.*), framboesa (*Rubus Idaeus L.*) e mirtilo (*Vaccinium myrtillus L.*)

Antocianidina	Amorá ⁴⁴	Framboesa ⁴⁵	Mirtilo ⁴⁴
Cianidina	X	X	X
Pelargonidina	X	X	
Malvidina			X
Peonidina			X
Petunidina			X

As células solares preparadas com extratos de amorá, framboesa e mirtilo foram expostas à radiação de um simulador solar e o desempenho das mesmas foi avaliado por meio dos parâmetros fotoeletroquímicos determinados a partir das curvas I-V, Tabela 2.

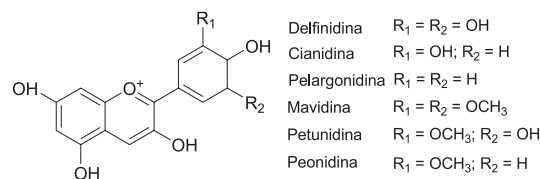


Figura 2. Estrutura das antocianidinas

Tabela 2. Parâmetros fotoeletroquímicos de *Dye-Cells*[®] sensibilizadas por extratos naturais ($P_{irr} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$)

Sensibilizador	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	$P_{max} / \text{mW cm}^{-2}$	ff
N3	13,0	0,60	4,68	0,60
Amora	6,14	0,49	1,60	0,52
Framboesa	4,30	0,52	1,50	0,65
Mirtilo	0,39	0,41	0,81	0,51

A célula solar preparada com o extrato de amorá apresentou um valor de densidade de corrente superior às demais células. O extrato de mirtilo, apesar de possuir uma maior variedade de antocianinas, Tabela 1, apresentou a menor eficiência como corante sensibilizador entre as frutas investigadas. Os maiores valores de fotocorrente determinados para as células solares com o extrato de amorá devem estar relacionados à maior eficiência de absorção de luz pelo fotoanodo, uma vez que a absorvância do mesmo é superior àquelas obtidas para os fotoanodos sensibilizados com os extratos de framboesa e mirtilo.

Na sensibilização dos filmes de TiO_2 pelos extratos naturais, observou-se que as espécies presentes no extrato de amorá são capazes de se adsorverem mais fortemente à superfície do filme, levando a valores de absorvância próximos de 2,0 (em 550 nm). Isso significa que mais de 95% da luz incidente é absorvida pelas antocianinas, Figura 1. Já no extrato de mirtilo, os valores máximos de absorvância obtidos nas condições de adsorção utilizadas estão em torno de 0,9 (550 nm), o que mostra que parte da luz incidente não é absorvida e por isso os valores de fotocorrente determinados para as células solares com esse extrato devem ser menores.

Observa-se, também, que os valores de fotocorrente (J_{sc}), potencial de circuito aberto (V_{oc}) e potência máxima (P_{max}) das células com extratos naturais são menores que aqueles obtidos para células solares com N3 sob as mesmas condições experimentais, Tabela 2. A diminuição na eficiência de conversão devido à substituição do complexo metálico pelos corantes naturais é esperada, uma vez que os extratos naturais foram utilizados sem qualquer tratamento. O seu uso justifica-se, no entanto, pela simplicidade na preparação e pelo baixo custo, que compensa o desempenho menor. A queda dos valores de V_{oc} nas células com extratos naturais deve estar relacionada às mudanças na energia da banda de condução do TiO_2 devido à adsorção das diferentes espécies.

As diferenças entre as células solares preparadas com os diferentes extratos podem ser melhor visualizadas por meio dos espectros de ação das mesmas, considerando a luz efetivamente absorvida (APCE), Figura 3. O espectro de ação fornece a eficiência de geração de corrente elétrica em função da fração de luz absorvida em cada comprimento de onda de radiação. Por considerar apenas a luz absorvida pelos fotoanodos de cada célula solar, os valores de APCE permitem a avaliação da eficiência de injeção das diferentes espécies de cada extrato, sem a influência das diferenças de absorvância dos fotoanodos. Além disso, a comparação entre o espectro de ação das células solares e os espectros de absorção dos respectivos filmes sensibilizados com os extratos naturais permite analisar as espécies responsáveis pela injeção de elétrons e a eficiência desse processo em cada região espectral.

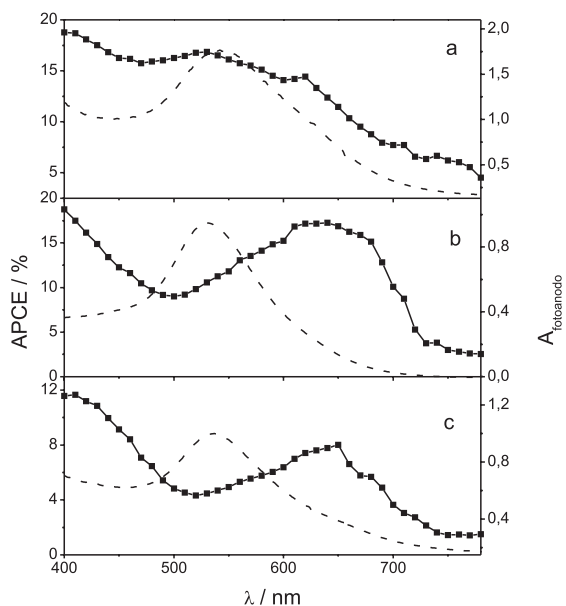


Figura 3. Espectros de ação das células solares (—■) e espectros eletrônicos dos fotoanodos (----) sensibilizados pelo extrato de amora (a), framboesa (b) e mirtilo (c)

Observa-se que, para as células solares sensibilizadas pelo extrato de amora, Figura 3a, o máximo do espectro de ação se sobrepõe com o máximo do espectro de absorção do fotoanodo, o que indica que as espécies responsáveis pela maior parte da absorção de luz são também as que possuem maior eficiência de injeção de elétrons. Já nos extratos de framboesa e mirtilo, Figuras 3b e 3c, há um deslocamento entre os máximos de absorção dos fotoanodos e dos espectros de ação. Tal fato indica que as espécies responsáveis pela absorção da maior parte da luz visível possuem rendimento de injeção de elétrons menor do que outras espécies adsorvidas à superfície do filme de TiO₂.

A célula solar sensibilizada pelo extrato de framboesa apresenta APCE máximo a 640 nm, onde a eficiência de conversão chega a 17%, Figura 3b, e é um valor similar ao determinado para a célula solar sensibilizada pelo extrato de amora (APCE_{max} = 17% a 530 nm, Figura 3a). Apesar de ambos os extratos apresentarem valores de APCE similares, a coincidência entre os espectros de ação e de absorção nas células solares sensibilizadas pelo extrato de amora resulta em um valor maior de J_{sc}, como pode ser observado na Tabela 1, uma vez que grande parte dos fótons absorvidos é convertida em corrente.

Nas células solares sensibilizadas pelo extrato de mirtilo, Figura 3c, o máximo do espectro de ação é 650 nm, com APCE máximo de 8%, o que indica que as espécies presentes nesse extrato possuem rendimento de injeção de elétrons menor que as espécies presentes nos demais extratos investigados. Além disso, o máximo do espectro de ação não coincide com máximo do espectro de absorção, que é mais baixo que aqueles determinados para os demais fotoanodos. Dessa forma, nas células solares com extratos de mirtilo, tanto a absorção de luz quanto a injeção de elétrons são pouco eficientes, o que resulta em valores baixos de fotocorrente, Tabela 1.

Quando os valores de APCE das células solares com extratos naturais são comparados com o espectro de ação de *Dye-Cells*[®] com o corante N3, Figura 4, observa-se que a eficiência de injeção das antocianinas é bem menor que a do complexo de Ru(II).

Em todos os extratos investigados foram encontrados altos valores de APCE em comprimentos de onda menores que 450 nm. Esse fato é atribuído à presença de coadsorbatos como a quercetina, Figura

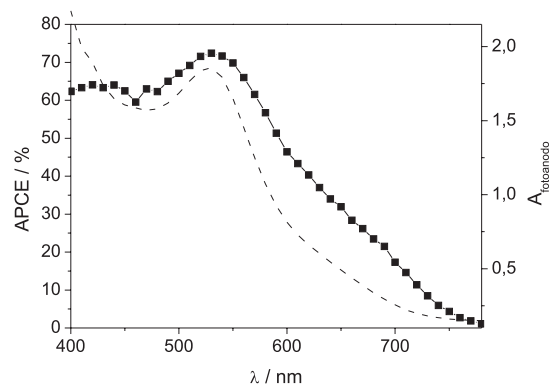


Figura 4. Espectro de ação de uma célula solar sensibilizada pelo N3 (—■) e espectro eletrônico do fotoanodo (----)

5, que apresentam intensa absorção de luz nessa região e também são capazes de se adsorverem à superfície do filme semicondutor e promoverem a injeção de elétrons.

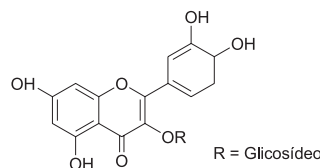


Figura 5. Estrutura do coadsorbato quercetina

A análise dos parâmetros fotoeletroquímicos em relação à composição dos extratos investigados, Tabela 1, permite concluir que a cianina é provavelmente o melhor sensibilizador dos filmes de TiO₂ à luz visível, uma vez que é conhecido que a pelargonidina em meio aquoso não se adsorve à superfície do TiO₂ devido à ausência do efeito quelato.²⁸ No caso do extrato de mirtilo, as demais antocianinas presentes (malvidina, petunidina e peonidina, Figura 2) provavelmente se adsorvem pouco à superfície do TiO₂ devido ao impedimento estérico provocado pelos grupos metoxi presentes em posições adjacentes aos grupos hidroxilas e que são responsáveis pela condensação na superfície das nanopartículas de TiO₂.³⁷

Dessa forma, a diferença de eficiência encontrada entre os extratos pode ser associada aos diferentes glicosídeos ligados à cianidina. Os glicosídeos exercem uma grande influência nas propriedades dos estados excitados nas antocianinas e, assim, influenciam no rendimento quântico de injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂.²⁶⁻²⁸ Outro fator que deve estar influenciando a eficiência dos dispositivos é a presença de outras substâncias adsorvidas à superfície do óxido, porém não injetam elétrons na banda de condução do TiO₂ e podem atuar como supressores do processo de injeção.

As células solares sensibilizadas por extratos naturais eram consideradas, até recentemente, como dispositivos apenas de interesse didático, ideais para a demonstração de conceitos como sensibilização de semicondutores, fotoinjeção e geração de corrente elétrica por meio da luz. A aplicação prática dessas células solares era, a princípio, descartada devido à baixa estabilidade das *Dye-Cells*[®] utilizando extratos naturais. No entanto, por meio do aperfeiçoamento dos processos de montagem e selagem dos dispositivos, o LFCE tem observado o aumento da estabilidade das células solares sensibilizadas por extratos naturais.

Uma célula solar de área ativa 16 cm² utilizando o extrato de amora foi monitorada por 20 semanas e as variações dos parâmetros fotoeletroquímicos foram comparadas às de uma célula solar de mesma área ativa, sensibilizada pelo corante sintético padrão N3, Figura 6.

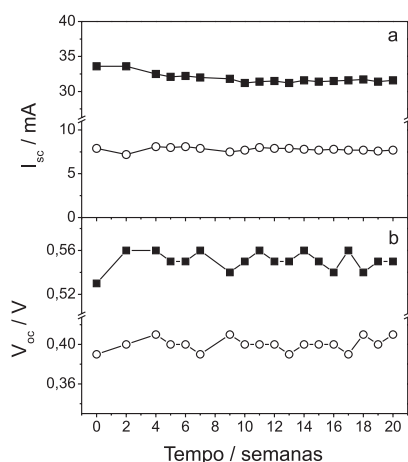


Figura 6. Acompanhamento da corrente de curto circuito (a) e do potencial de circuito aberto, V_{oc} , (b) em células solares sensibilizadas pelo corante N3 (—■—) e pelo extrato de amora (—○—)

Os resultados obtidos permitem concluir que a célula solar sensibilizada pelo extrato de amora permaneceu estável, sem apresentar evidências de deterioração por, no mínimo, 20 semanas. O desempenho fotoeletroquímico da célula solar sensibilizada pelo extrato de amora é menor que aquele apresentado pelo dispositivo empregando o corante sintético. Os valores de corrente de curto-circuito são cerca de 60% menores, como já era esperado a partir dos parâmetros fotoeletroquímicos determinados, Tabela 2. Porém a estabilidade de ambas as células solares foi semelhante no período investigado.

Os testes realizados são um indicativo que, sob condições ideais de selagem, a estabilidade das células solares com extratos naturais pode ser conseguida. Contudo, ensaios mais prolongados ainda devem ser realizados para uma melhor avaliação da estabilidade desejada para os dispositivos.

A grande vantagem da utilização dos extratos naturais advém do baixo custo de obtenção. A síntese e purificação dos complexos de Ru(II) para utilização como sensibilizadores nas células solares correspondem a 20% do custo total aproximado do dispositivo.¹² A substituição do corante sintético pelo extrato natural diminuiria drasticamente o custo das células solares sem provocar uma queda de mesma intensidade na eficiência e na estabilidade, viabilizando ainda mais a aplicação desses dispositivos em larga escala.

O presente trabalho ainda mostra que a selagem adequada pode garantir uma estabilidade maior do dispositivo baseado em extratos naturais mesmo na presença de mediadores contendo iodo/iodeto, que são bastante agressivos. Pesquisas para o desenvolvimento de novos eletrólitos menos agressivos e com eficiências similares estão em progresso.

CONCLUSÃO

Os resultados permitem concluir que a eficiência das células solares sensibilizadas por extratos naturais é dependente da fruta utilizada. Extratos com alto conteúdo de antocianinas contendo o flavonoide cianidina são capazes de adsorverem fortemente à superfície do semiconductor, mas a eficiência de injeção de elétrons e geração de fotocorrente é dependente dos grupos glicosídeos ligados aos flavonoides. Dentre as frutas investigadas, o extrato de amora (*Morus Alba L.*) apresentou a maior eficiência como sensibilizador e o dispositivo preparado com o mesmo permaneceu estável no mínimo por 20 semanas, de forma similar ao dispositivo com o corante sintético. A boa estabilidade e o baixo custo de produção colocam as células solares sensibilizadas por extratos naturais como uma opção

para geração de energia de forma limpa e sustentável, utilizando toda a biodiversidade de flores e frutos presente no Brasil.

REFERÊNCIAS

1. Armaroli, N.; Balzani, V.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2.
2. Friedlingstein, P.; *Nature* **2008**, *451*, 297.
3. Grätzel, M.; *Nature* **2001**, *414*, 338.
4. Vichi, F. M.; Mansor, M. T. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 757.
5. Council, W. E.; Survey of energy resources 2007; http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf, acessada em Julho 2009.
6. Argazzi, R.; Murakami Iha, N. Y.; Zabri, H.; Odobel, F.; Bignozzi, C. A.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1299.
7. Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Murakami Iha, N. Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.
8. Yanagida, S.; *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 597.
9. Wang, Q.; Ito, S.; Gratzel, M.; Fabregat-Santiago, F.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Bessho, T.; Imai, H.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25210.
10. Grätzel, M.; *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 578.
11. Grätzel, M.; *Actualite Chimique* **2007**, 57.
12. Kroon, J. M.; Bakker, N. J.; Smit, H. J. P.; Liska, P.; Thampi, K. R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Hirsch, A.; Hore, S.; Wurfel, U.; Sastrawan, R.; Durrant, J. R.; Palomares, E.; Pettersson, H.; Gruszecki, T.; Walter, J.; Skupien, K.; Tulloch, G. E.; *Prog. Photovolt.* **2007**, *15*, 1.
13. Grätzel, M.; *Philos. Trans. Royal Soc. A: Phys. Sci. Eng.* **2007**, *365*, 993.
14. Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiyama, R.; Koide, N.; Han, L. Y.; *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2006**, *45*, L638.
15. Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S.; *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
16. Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Murai, M.; Kurashige, M.; Ito, S.; Shinpo, A.; Suga, S.; Arakawa, H.; *Adv. Func. Mat.* **2005**, *15*, 246.
17. Robertson, N.; *Ang. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2338.
18. Hwang, S.; Lee, J. H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M. H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; Park, N. G.; Kim, C.; *Chem. Commun.* **2007**, 4887.
19. Song, X. R.; Wang, X. S.; Zhang, B. W.; *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 1524.
20. Zhang, X.; Zhang, J. J.; Xia, Y. Y.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *194*, 167.
21. Wang, Z. S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011.
22. Qin, P.; Zhu, H. J.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570.
23. Kuang, D.; Uchida, S.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; *Ang. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1923.
24. Kim, D.; Kang, M. S.; Song, K.; Kang, S. O.; Ko, J.; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10417.
25. Kay, A.; Gratzel, M.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
26. Dai, Q.; Rabani, J.; *Chem. Commun.* **2001**, 2142.
27. Dai, Q.; Rabani, J.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 421.
28. Dai, Q.; Rabani, J.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *148*, 17.
29. Hao, S. C.; Wu, J. H.; Huang, Y. F.; Lin, J. M.; *Sol. En.* **2006**, *80*, 209.
30. Wongcharee, K.; Meeyoo, V.; Chavadej, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 566.
31. Meng, S.; Ren, J.; Kaxiras, E.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3266.
32. Zhu, H. W.; Zeng, H. F.; Subramanian, V.; Masarapu, C.; Hung, K. H.; Wei, B. Q.; *Nanotechnology* **2008**, *19*, 465204.
33. Zhang, D.; Lanier, S. M.; Downing, J. A.; Avent, J. L.; Lum, J.; McHale, J. L.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *195*, 72.
34. Fernando, J.; Senadeera, G. K. R.; *Curr. Sci.* **2008**, *95*, 663.
35. Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y.; *An. Acad. Bras. Cien.* **2003**, *75*, 163.

36. Garcia, C. G.; Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160*, 87.
37. Polo, A. S.; Murakami Iha, N. Y.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1936.
38. Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
39. Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Nazeeruddin, M. K.; Comte, P.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3686.
40. Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1216.
41. Patrocínio, A. O. T.; Paniago, E. B.; Paniago, R. M.; Murakami Iha, N. Y.; *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 1874.
42. Marco, P. H.; Poppi, R. J.; Scarminio, I. S.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1218.
43. Terci, D. B. L.; Rossi, A. V.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 684.
44. Dugo, P.; Mondello, L.; Errante, G.; Zappia, G.; Dugo, G.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 3987.
45. Mullen, W.; Lean, M. E. J.; Crozier, A.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *966*, 63.