



## SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES DSSCS

Felipe Sievert da Costa Portes, Adhimar Flávio Oliveira, Maria Elena Leyva González  
*Universidade federal de Itajubá*

**Palavras-chave:** Fotovoltaica. Tecnologia fotovoltaica. Materiais orgânicos. Processos fotocatalíticos. Entalpias de superfície

### Introdução

Atualmente, a tecnologia fotovoltaica envolvendo células à base de wafers (silício cristalino tradicional ou arseneto de gálio), células comerciais de filmes finos (telureto de cádmio, silício amorfo, cobre índio gálio selênio), e novas tecnologias de filmes finos (perovskitas, materiais orgânicos, pontos quânticos) estão avançando com o surgimento de esforços intensos [1]. Focando nas novas tecnologias de filmes finos, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material com excelentes propriedades físico-químicas que têm mostrado uma crescente demanda para o desenvolvimento de dispositivos com potenciais aplicações tecnológicas [2] e ambientais [3, 4]. Isso tem sido estimulado por sua química única, como a possibilidade de desenvolver células solares sensibilizadas por corantes [5], fotocatalisadores para degradação de poluentes da água e do ar [6], sensores de gás e materiais fotoluminescentes [7]. O  $\text{TiO}_2$  também tem mostrado grande promessa na tecnologia de óxidos condutores transparentes [8]. O rutilo é uma fase estável em altas temperaturas, enquanto a anatase e a brookita são comumente encontradas em amostras naturais e sintéticas na escala nanométrica. Processos de aquecimento e espessamento levam a várias transformações, como a anatase se transformando em brookita e depois em rutilo, ou a brookita se transformando em anatase e depois em rutilo. Essas sequências de transformação indicam um equilíbrio energético próximo influenciado pelo tamanho das partículas. As entalpias de superfície das três formas

alotrópicas diferem o suficiente para permitir uma mudança na estabilidade termodinâmica, mesmo em condições que impedem o espessamento [9]. Uma terceira fase do  $\text{TiO}_2$  é a brookita, considerada instável [10]. A fase anatase do  $\text{TiO}_2$  é bem conhecida por suas aplicações químicas no campo da fotoquímica em células solares [11], células fotovoltaicas e processos fotocatalíticos que utilizam materiais semicondutores para a decomposição de materiais orgânicos em água ou ar [5]. Características como a banda proibida (3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para a anatase), alto índice de refração e alta constante dielétrica fazem com que o  $\text{TiO}_2$ , preferencialmente em sua fase alotrópica anatase, seja um material atraente para a construção de fotoeletrodos para células solares sensibilizadas por corantes (Dye Sensitized Solar Cells - DSSC). O alto índice de refração aumenta a absorção de radiação ultravioleta devido à dispersão eficiente da luz, enquanto a alta constante dielétrica minimiza a recombinação de elétrons fotoexcitados por meio da proteção eletrostática que ela proporciona. Regan e Gratzel (1991) produziram filmes semicondutores mesoporosos de  $\text{TiO}_2$ , predominantemente na fase anatase, com tamanhos de cristalitos de cerca de 20 nm, uma grande área superficial e construíram uma célula solar estável com uma eficiência de aproximadamente 11%, conhecida como Célula de Gratzel [5]. A utilização da energia solar gratuita e abundante impulsiona a pesquisa de novos materiais para dispositivos optoeletrônicos. Nesse contexto, as células solares sensibilizadas por corantes são intensamente investigadas devido ao seu alto potencial para geração de eletricidade, combinando tecnologia de ponta com materiais de baixo custo. No

entanto, os valores de eficiência são baixos, em torno de 10% [12, 13]. O uso de novos materiais é um aspecto crucial no estudo das DSSCs, onde semicondutores como o TiO<sub>2</sub> são frequentemente empregados, e as diferenças nos parâmetros fotovoltaicos estão associadas a dois principais fatores: a lacuna de energia, que varia para cada óxido, e o tamanho das partículas [14, 15]. Outro fator importante relacionado ao uso do TiO<sub>2</sub> em DSSCs é o controle do tamanho das partículas. Diferentes rotas de síntese são descritas na literatura, como co-precipitação, sol-gel, método de precursores poliméricos e método hidrotérmico [9]. Entre esses métodos, vale a pena mencionar o método de síntese verde, que permite a produção de TiO<sub>2</sub> sem o uso de reagentes prejudiciais ao meio ambiente. Considerando essa preocupação, este trabalho apresenta os resultados da preparação e caracterização do TiO<sub>2</sub> produzido por meio de síntese verde, baseado na extração aquosa do fruto de *Joannesia Princeps*.

### Metodologia

Para preparar o extrato aquoso, 63,658g de fruta de *Joannesia Princeps* foram previamente cortados à mão e secos a 70°C por 24 horas. O extrato obtido foi adicionado a um béquer contendo 20 mL de água destilada e submetido a um banho ultrassônico por 30 minutos a 50°C. A filtração foi realizada utilizando um filtro de papel para separar o extrato do resíduo sólido. Esse extrato foi caracterizado utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na faixa de 600-4000 cm<sup>-1</sup> com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR) com o objetivo de obter informações detalhadas sobre a composição química e estrutura molecular. A análise termogravimétrica (TGA) no instrumento TGA-50, com o objetivo investigar a estabilidade térmica, composição e comportamento de materiais sob diferentes condições de temperatura. Além disso, a análise UV-vis foi realizada para caracterização e comparação com as nanopartículas de dióxido de titânio (NPsTiO<sub>2</sub>) obtidas por meio da síntese verde, com o objetivo de analisar a absorção ou a transmissão de luz em uma amostra em função do comprimento de onda.

A síntese verde [16] das NPsTiO<sub>2</sub> foi executada usando 70 mL do extrato previamente obtido a uma concentração de 50 g/L, e 6 mL de TiCl<sub>3</sub> (15%, Riedel-de-Haën) foram adicionados gotejando enquanto a solução era aquecida a 50°C e agitada por 2 horas. Após esse período, a solução foi armazenada na geladeira por 24 horas para sedimentação. No processo

subsequente, o precipitado foi lavado com água destilada e centrifugado para remover impurezas da síntese.

As NPsTiO<sub>2</sub> foram caracterizadas por meio da medida de TGA. Posteriormente, as NPsTiO<sub>2</sub> foram calcinadas a uma temperatura de 500°C por um período de 4 horas em um forno. As NPsTiO<sub>2</sub> calcinadas foram submetidas à análise UV-vis e à difração de raios-X (XRD) na faixa de 2θ de 5° a 90°.

### Resultados e discussão

O espectro FTIR do extrato da fruta de *Joannesia Princeps* (Figura 1) exibe bandas de OH a 3221 cm<sup>-1</sup>, C-O(H) a 1037 cm<sup>-1</sup>, e grupos funcionais capazes de formar complexos com íons Ti<sup>3+</sup>, o precursor do TiO<sub>2</sub>. O espectro FTIR também revela a presença de ligações duplas C=C no extrato. Na Figura 2 é apresentado o TGA das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com extrato. O resíduo obtido após a análise termogravimétrica indica que o resíduo estável a 1000°C contém grupos C=C e C≡C, sugerindo a formação de espécies cíclicas estáveis, como anéis de benzeno, como indicado pela presença do padrão fenil (1558, 1568, 1438) cm<sup>-1</sup>.

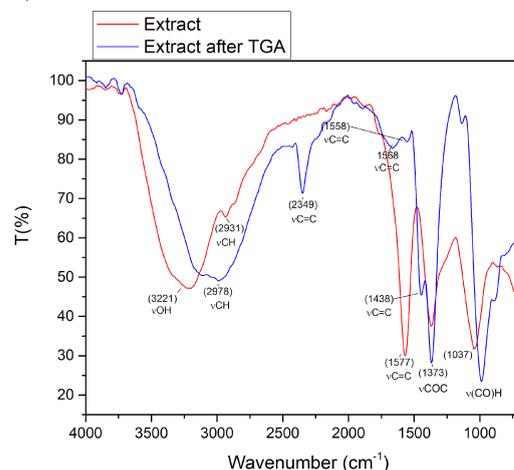


Figura 1: FTIR do extrato antes e após o TGA.

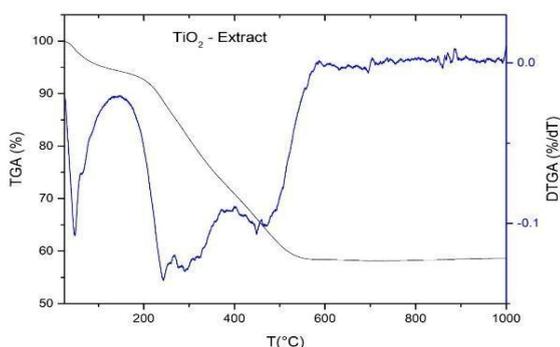


Figura 2: TGA de TiO<sub>2</sub> com o extrato.

Na Figura 2 é possível observar uma perda de massa abaixo de 100°C relativa à umidade. Entre 140 e 350°C, ocorre a perda de compostos voláteis, e de 300 a 600°C, a quebra da cadeia principal ocorre. As duas etapas entre 300 e 600 °C podem ser atribuídas a um metabolismo secundário diferente presente no extrato vegetal. Após a TGA, verificou-se que aproximadamente 58% do material permaneceu.

A Figura 3 apresenta os resultados das medidas UV-Vis do extrato e do extrato junto com o TiO<sub>2</sub>. A 280 nm, a absorção pode ser atribuída à transição eletrônica de alta energia (n-sigma\* antibinding). Na análise de XRD das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Figura 4), que resultaram de um processo de calcinação conduzido no extrato junto com o TiO<sub>2</sub>, picos correspondentes ao TiO<sub>2</sub> anatase [15] podem ser observados, juntamente com alguma contaminação relacionada a um resíduo do extrato.

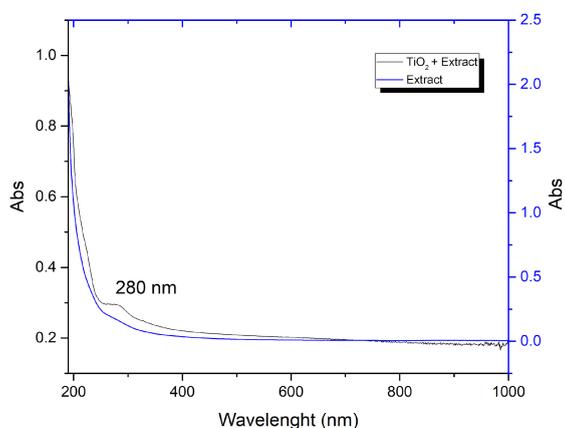


Figura 3: UV-Vis do extrato puro e do extrato com TiO<sub>2</sub>.

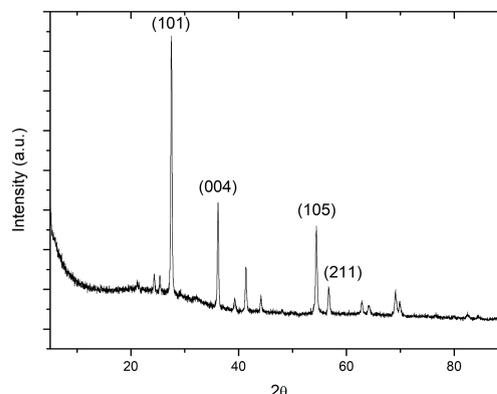


Figura 4: XRD das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

## Conclusões

Nanopartículas de dióxido de titânio foram sintetizadas por meio de uma síntese verde utilizando extrato da fruta *Joannesia Princeps*. A síntese se mostrou eficaz, produzindo nanopartículas de dióxido de titânio na fase anatase. Essa metodologia para a preparação de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> é importante para evitar o uso de reagentes químicos caros que podem gerar contaminação quando descartados. Em estudos futuros, será interessante realizar a calcinação em temperaturas mais elevadas ou aprimorar o processo de lavagem para reduzir a contaminação das nanopartículas pelo extrato, mantendo a fase anatase.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer às agências brasileiras CAPES, CNPq e Fapemig (Código de Financiamento APQ-02676-16 e APQ-00010-18) pelo apoio financeiro.

## Referências

1. F. H. Alharbi and S. Kais; Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 43, 1073–1089. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.101>
2. R. Parra, M. S. Góes, M. S. Castro, E. Longo, P. R. Bueno, and J. A. Varela; Chemistry of Materials, 2007, 20, 143–150. <https://doi.org/10.1021/cm702286e>
3. Z. Zafar, R. Fatima, and J.-O. Kim; Environmental Research 2021, 197, 111120. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111120>

4. M. Sedghi, R. Rahimi, and M. Rabbani; Inorganic Chemistry Communications, 2021, 126, 108486.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108486>
5. Brian O'Regan and Michael Grätzel; Nature, 1991, 353, 737-740.  
<https://doi.org/10.1038/353737a0>
6. Dorian A. H. Hanaor and Charles C. Sorrell; Journal of Materials Science, 2010, 46, 855-874.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
7. M. Alfè, V. Gargiulo, M. Amati, V.-A. Maraloiu, P. Maddalena and S. Lettieri; Catalysts, 2021, 11, 795.  
<https://doi.org/10.3390/catal11070795>
8. N. Laidani, G. Gottardi, R. Bartali, V. Micheli, R. Brusa, S. Mariazzi; Handbook of Modern Coating Technologies, 2021, 15, 509-554.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63237-1.00015-2>
9. X. Chen and S. S. Mao; Chemical Reviews, 2007, 107, 2891-2959.  
<https://doi.org/10.1021/cr0500535>
10. U. Diebold; Surface Science Reports, 2003, 48, 53-229  
[https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0)
11. J. S. Lissau; Emerging Strategies to Reduce Transmission and Thermalization Losses in Solar Cells, M. Madsen, 2022
12. E. F. A. Carvalho and M. J. F. Calvete; Revista Virtual de Química, 2010, 2, 192-203.  
<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20100018>
13. G. G. Sonai, M. A. M. Jr., J. H. B. Nunes, J. D. M. Jr., and A. F. Nogueira; Química Nova, 2015, 38, 1357-1365.  
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150148>
14. D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J. F. Guillemoles, and I. Riess; The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104, 2053-2059.  
<https://doi.org/10.1021/jp993187t>
15. A.F. Oliveira, S.A.M. Silva, C.P. Rubinger, J. Ider, R.M. Rubinger, E.T.M. Oliveira, A.C. Doriguetto, H.B. de Carvalho, Materials Science and Engineering: B, 280, 2022, 115702.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115702>
16. Jassal, Prabhjot Singh, et al. "Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Development and applications." Journal of Agriculture and Food Research (2022): 100361.