



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP

INSTITUTO DO MAR

**BACHARELADO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO E RECURSOS
RENOVÁVEIS**

RAFAEL BICHIR GOMES DE LIMA LOURENÇO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES COMPÓSITOS DE BIOSÍLICA
EXTRAÍDA DE MICROALGAS MARINHAS E WO₃ PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE CÉLULAS
SOLARES**

SANTOS - SP

2022

RAFAEL BICHIR GOMES DE LIMA LOURENÇO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES COMPÓSITOS DE BIOSÍLICA
EXTRAÍDA DE MICROALGAS MARINHAS E WO₃ PARA
POTENCIAL APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE CÉLULAS
SOLARES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP – como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo e Recursos Renováveis.

Orientadora: Profa. Dra. Tatiana Martelli Mazzo

Coorientador: Prof. Dr. José Juan Barrera Alba

SANTOS - SP

2022

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L892dd Lourenço, Rafael.
Desenvolvimento de filmes compósitos de biosilica
extraída de microalgas marinhas e WO3 para futura
aplicação em dispositivos de células solares. /
Rafael Lourenço; Orientadora Tatiana Mazzo;
Coorientador José Juan Barrera Alba. -- Santos, 2022.
28 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Engenharia de Petróleo) --
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo,
2022.

1. WO3. 2. Biosilica. 3. Diatomáceas. 4. Célula
Solar. I. Mazzo, Tatiana, Orient. II. Título.

CDD 665.5

AGRADECIMENTOS

De início, gostaria de agradecer aos meus familiares, por terem me proporcionado um estudo de qualidade e sempre me apoiarem em cada momento dessa minha trajetória.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. José Juan Barrera Alba e, em especial, a Profa. Dra. Tatiana Martelli Mazzo, pela orientação, incentivo, apoio e parceria durante esses anos, bem como à Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), pela oportunidade de concretizar mais um sonho.

Agradeço à Pesquisadora Dra. Letícia Guerreiro da Trindade, a qual auxiliou na preparação e caracterização dos materiais utilizados no presente estudo, bem como à Universidade Federal de São Paulo, ao CDMF e seus colaboradores por todo o suporte.

Agradeço também ao Instituto Oceanográfico da Universidade Federal de São Paulo (USP), por nos ceder as diatomáceas do Banco de Microorganismos Marinhos Aidar & Kutner.

Por fim, agradeço a todos os meus professores, os quais compartilharam seu conhecimento comigo durante a minha caminhada, desde que iniciei meus estudos.

RESUMO

Diante do atual cenário de crise ambiental, a busca por fontes alternativas de energia e o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis são de fundamental importância. Uma dessas fontes energéticas é a energia proveniente do sol. O presente trabalho procura estudar o desenvolvimento dessas novas tecnologias, mais precisamente das células fotovoltaicas de terceira geração – com a fabricação de filmes compósitos de biosílica de diatomáceas marinhas e partículas de WO_3 . A espécie utilizada para a extração da biosílica foi a *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). A síntese das partículas de WO_3 foi realizada através do método hidrotérmico assistido por microondas. Após essa etapa, três filmes foram preparados: o primeiro contendo biosílica pura, o segundo contendo WO_3 puro e, por fim, outro constituído por 50% biosílica e 50% WO_3 . Posteriormente, a caracterização das propriedades ópticas, estruturais e microestruturais dos filmes fabricados foi realizada. Também foi avaliado o potencial eletroquímico dos filmes. Como resultados, as análises realizadas comprovaram que, tanto o cultivo das microalgas diatomáceas, quanto o método de limpeza e extração das frústulas, foram realizados com sucesso. Além disso, a partir da análise de voltametria linear, observou-se que as três amostras apresentaram propriedade fotoeletroquímica. O filme que apresentou maior densidade de corrente foi o que apresentou biosílica pura, com densidade de corrente de aproximadamente $2,3 \text{ mAcm}^{-2}$ em um potencial de 1,5 V. Os resultados observados comprovaram o potencial dos filmes desenvolvidos no presente estudo, principalmente do filme constituído por biosílica pura, para futura aplicação em dispositivos de células solares.

Palavras chave: WO_3 ; Biosílica; Diatomáceas; Célula Solar.

ABSTRACT

Given the current scenario of environmental crisis, the Search for alternative energy sources and the development of more sustainable technologies are of fundamental importance. One of these energy sources is the energy from the sun. The presente work seeks to study the development of these new technologies, more precisely of third generation photovoltaic cells – with the manufacture of biosilica composite films from marine diatoms and WO_3 particles. The species used for biosilica extraction was *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172). The synthesis of WO_3 particles was carried out using the microwave-assisted hydrothermal method. After this step, three films were prepared: the first containing pure biosilica, the second containing pure WO_3 and, finally, another one consisting of 50% biosilica and 50% WO_3 . Subsequently, the characterization of the optical, structural and microstructural properties of the manufactured films was carried out. The electrochemical potential of the films was also evaluated. As a result, the analysis carried out proved that both the cultivation of diatom microalgae and the method of cleaning and extracting the frustules were successfully carried out. In addition, from the linear voltammetry analysis, it was observed the the three samples have showed photoelectrochemical property. The film that presented the highest current density was the one that has presented pure biosilica, with a current density of approximately 2.3 mAcm^{-2} at a potential of 1.5 V. The observed results have proved the potential of the films developed in the presente study, mainly the film constituted by pure biosilica, for future application in solar cell devices.

Keywords: WO_3 ; Biosilica; Diatoms; Solar Cell.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
3.1. Síntese das partículas de WO ₃ através do método hidrotérmico assistido por microondas.....	12
3.2. Cultivo e Extração da biosílica	12
3.3. Preparação dos Filmes	14
3.4. Caracterização.....	15
a) Difração de Raios X (DRX)	15
b) Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	15
c) Voltametria Linear (Eficiência Fotovoltaica).....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
4.1 – Difração de Raios X (DRX).....	16
4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG-SEM).....	18
4.3 – Voltametria Linear (Eficiência Fotovoltaica)	21
5. CONCLUSÃO.....	23
6. REFERÊNCIAS	24

1. INTRODUÇÃO

Diante do cenário atual de crise ambiental, é de fundamental importância a busca por novas fontes de energia sustentáveis para a manutenção da vida no planeta ^[1]. Na última década, alternativas às formas de obtenção de energia tradicionais (não renováveis, como carvão, petróleo, gás natural, energia nuclear, por exemplo), passaram a ser mais amplamente exploradas no mundo. Um dos recursos renováveis com maior potencial de crescimento, é a energia solar - energia oriunda do calor e da luz do sol. Essa fonte renovável abundante pode ser explorada, basicamente, através de dois processos: fotovoltaico e térmico ^[2]. O processo térmico pode ocorrer a partir da irradiação solar, a qual incide em um meio (geralmente água), aquecendo-o para utilização direta ou para o armazenamento e posterior produção de energia elétrica ^[3]. Já a energia solar fotovoltaica, é obtida através da irradiação solar, a qual é captada por painéis fotovoltaicos, porém essa energia é diretamente convertida em energia elétrica ^[4-6].

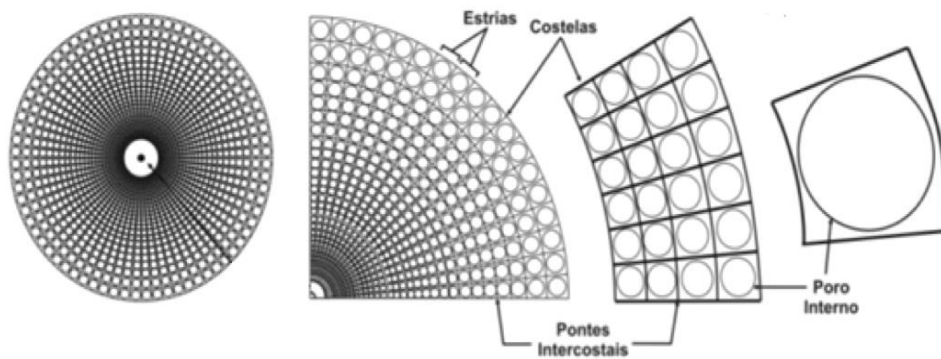
Atualmente, há uma série de tecnologias de células fotovoltaicas: células de silício cristalino de alta pureza, filmes finos, células orgânicas, perovskitas, células de pontos quânticos, células multijunção, células solares sensibilizadas por corantes, entre outras. As primeiras, as quais apresentam custo e eficiência elevados, são as mais amplamente utilizadas no mundo todo. As demais, ainda compõem uma parcela restrita do mercado, apresentando menores custo e eficiência ^[7-10].

As células sensibilizadas por corante – foco da presente pesquisa -, (*Dye Sensitized Solar Cells - DSSCs*) são células fotoeletroquímicas, compostas, basicamente por um vidro condutor transparente, eletrodo e contraeletrodo (ambos constituídos de materiais semicondutores), uma solução eletrolítica e um corante fotossensível ^[10].

Nos dias atuais, o desenvolvimento tecnológico nesse segmento busca o aprimoramento e aplicação de biomateriais que apresentam propriedades de captar e converter a energia proveniente do sol em energia elétrica ^[11-15]. As propriedades fotoeletroquímicas exploradas nesses organismos estão contidas preferencialmente na parede celular - a qual apresenta características desejadas, como uma malha de poros altamente organizada e interconectada, além de altas resistências mecânica e térmica, o que é o caso das microalgas marinhas diatomáceas, as quais fazem parte do fitoplâncton ^[16, 17]. Tais organismos apresentam como material constituinte da sua parede celular (denominada “frústula”), biosilica amorfa hidratada $[\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ^[18]. As Figuras 1 e 2

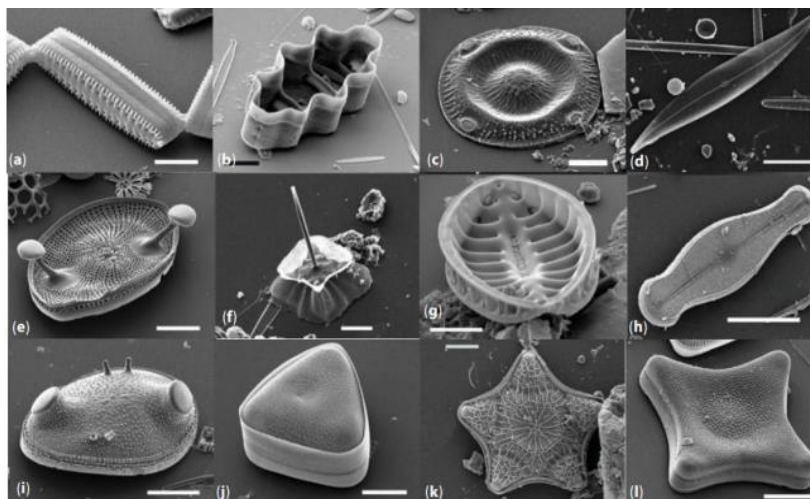
ilustram o esquema da parede celular, assim como os diferentes formatos desses organismos, respectivamente.

Figura 1 – Esquema da parede celular de diatomáceas.



Fonte: Adaptado de Vieira C. E. L. [19].

Figura 2 – Diferentes formatos das diatomáceas.



Fonte: Adaptado de Dolatabadi & Guardia [20].

Vale destacar também que as diatomáceas são responsáveis por aproximadamente 20% da produção global de carbono proveniente dos oceanos – o que indica a fundamental importância desses organismos no ciclo do carbono e, conseqüentemente, na manutenção da vida no planeta [21]. Outro ciclo biogeoquímico em que esses organismos estão inseridos é o ciclo do silício, pois possuem o papel de incorporar esse material em sua parede celular (conhecida como frústula), além de posteriormente o depositar no fundo oceânico [22].

O trióxido de tungstênio é um semicondutor do tipo n, o qual possui um *band gap* entre 2,6 e 3,5 eV, a depender de sua fase cristalina [23]. A grande vantagem de se utilizar o WO₃ é a sua versatilidade de aplicações, as quais podem ser determinadas de acordo com o tamanho das partículas, assim como o tipo de estrutura cristalina formados – que são resultantes dos métodos de síntese empregados, o que influenciará diretamente nas propriedades do material a ser dopado com esse semicondutor [23-25]. Além disso, vale destacar outro ponto positivo do uso do trióxido de tungstênio: o WO₃ pode ser sintetizado a partir de diversos métodos, como: precipitação química, método sol-gel, irradiação de microondas, pulverização catódica, assim como pelo processo hidrotérmico, entre outros [26]. A Tabela 1 elenca as diferentes fases cristalinas do trióxido de tungstênio e as faixas de temperatura de estabilidade dessas estruturas, indicando que, além do método de síntese, a temperatura influencia diretamente na formação da estrutura cristalina do material em questão [27-29].

Tabela 1: Fases cristalinas do WO₃ e faixas de temperatura de estabilidade.

Fase	Estrutura	Faixa de Temperatura (°C)
ε-WO ₃	Monoclínica II	< -43
δ-WO ₃	Triclínica	-43 a 17
γ-WO ₃	Monoclínica I	17 a 330
β-WO ₃	Ortorrômbica	330 a 740
α-WO ₃	Tetragonal	> 740
h-WO ₃	Hexagonal	ambiente

Fonte: Zheng, Jin You et al [30].

Vale destacar também, as inúmeras formas de partículas constituintes do WO₃ que podem ser alcançadas, como: nanoplaquetas, nanopartículas, nanoporos, nanotubos, com o objetivo principal de maximizar a relação superfície-volume, para que haja uma fixação maior do corante utilizado na fabricação de filmes para serem utilizados em dispositivos de células solares, por exemplo [31-39].

Se comparado com outro semicondutor amplamente utilizado em células fotovoltaicas de terceira geração, como o dióxido de titânio (TiO_2), o trióxido de tungstênio (WO_3) possui energia de *band gap* ligeiramente mais estreita. Entretanto, o WO_3 apresenta um significativo grau de estabilidade quando exposto a ambientes extremamente agressivos [40].

Outra questão importante para a escolha desse material foi a observação de que, já que a diferença entre o nível de Fermi do óxido e o potencial redox da solução eletrolítica ($I^-/I_3 = 0,4 \text{ V}$) resulta na tensão de circuito aberto (V_{oc}), - o que, no caso, resultaria em cerca de 400 mV-, pode-se inferir que o trióxido de tungstênio apresenta potencial para ser empregado como fotoanodo em células solares de forma exitosa [41, 42].

Com base nesses aspectos, a presente pesquisa buscou desenvolver eletrodos de células solares de terceira geração utilizando um semicondutor conhecido: WO_3 , de modo a sensibilizar as frústulas de diatomáceas e verificar como o mesmo se comporta, se submetido ao tratamento térmico. Desta forma, o objetivo do presente estudo foi fabricar eletrodos tanto de biosílica pura, quanto de trióxido de tungstênio puro e um compósito com ambos os materiais, para desenvolver um material com potencial para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral: Produzir filmes de biosílica de microalga diatomácea sensibilizada por partículas de WO_3 , além de filmes contendo WO_3 puro e biosílica pura, para aplicação como eletrodo de célula solar de terceira geração.

Objetivos específicos:

- Sintetizar partículas de WO_3 pelo método hidrotérmico assistido por microondas;
- Extrair biosílica de microalgas diatomáceas;
- Preparar filmes compósitos de biosílica/ WO_3 ;
- Caracterizar as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos filmes compósitos obtidos;
- Avaliar a propriedade fotoeletroquímica dos filmes visando sua futura aplicação em células solares.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese das partículas de WO₃ através do método hidrotérmico assistido por microondas

Para se realizar a síntese de partículas de WO₃ através do método hidrotérmico assistido por microondas, 0,375 gramas de ácido tungstíco (H₂WO₄) foi utilizado como precursor do tungstênio (W). Posteriormente, a fim de gerar a oxidação do tungstênio, adicionou-se 30 ml de H₂O destilada e deionizada, juntamente com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A síntese foi processada durante 24 horas, em temperatura ambiente e sob constante agitação. Após esse período, foi adicionada H₂O destilada e deionizada até que se atingisse o volume de 90 ml. Então, a solução foi introduzida no reator e, posteriormente, levada ao microondas, onde a reação ocorreu durante 45 minutos, sob uma temperatura de 160 °C. O resultado da reação foi a obtenção de um pó, o qual passou por sucessivas lavagens com H₂O destilada e deionizada, além de ser centrifugado e seco em estufa, pelo período de 12 horas a 90 °C.

3.2. Cultivo e Extração da biossílica

Foram utilizadas cepas da espécie de diatomáceas *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172), cedidas pelo Banco de Microorganismos Marinhos Aidar & Kutner do Instituto Oceanográfico da USP. A fim de se obter a biomassa para a produção das frústulas, culturas totalizando 10 L da diatomácea selecionada foram mantidas inoculadas em uma câmara incubadora, em meio F/2 Guillard^[43], na sala de cultivo no Laboratório de Fisiologia de Microalgas do Departamento de Ciências do Mar da UNIFESP, a uma temperatura de 20° C e fotoperíodo 14:10 Luz: Escuridão (Figura 3).

Figura 3: Câmara de cultivo - Laboratório de Fisiologia de Microalgas do Departamento de Ciências do Mar, UNIFESP.



Fonte: autor.

No momento em que as culturas atingiram a fase de crescimento exponencial (cerca de 15 dias), foi obtido um concentrado da cultura através de filtração por gravidade utilizando uma malha de 5 μm . Posteriormente, esse concentrado foi ressuspensão em água do mar filtrada e, em seguida, fixado com ácido formaldeído a 2% (f.c.).

A extração da biosilica se deu através da adição de uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (em uma proporção de 10% em relação ao volume total), para a remoção da matéria orgânica remanescente. Tal solução foi mantida por 28h em repouso. Para remover os produtos da reação e o H_2O_2 , as frústulas foram concentradas por centrifugação a 6000 RPM, durante 2 minutos. Foi removido o sobrenadante e o concentrado foi lavado com água destilada e deionizada. Esse processo se repetiu por mais 3 vezes.

Por fim, o material resultante foi seco em estufa a 90 $^{\circ}\text{C}$, durante 12 horas e a biosilica pura foi obtida. A amostra dessa biosilica extraída passou por tratamento térmico em um forno mufla, nas seguintes condições:

- Temperatura inicial = 400 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}$ por minuto e permanência por 1 hora;

- Temperatura de resfriamento = taxa de resfriamento de 30 ° C por minuto;
- Temperatura final = temperatura ambiente.

3.3. Preparação dos Filmes

Foram preparados 3 filmes: um contendo apenas biosílica pura, outro contendo WO₃ puro e outro contendo biosílica e partículas de WO₃ em uma proporção de 50%Biosílica/50%WO₃, em massa.

Para deposição dos filmes, primeiramente foram preparadas pastas viscosas, contendo biosílica pura, WO₃ puro e biosílica com partículas do WO₃ (filmes compósitos).

O método aplicado para o preparo dos fotoeletrodos procedeu em concordância com o procedimento descrito na literatura ^[44].

Inicialmente, foram pesados aproximadamente 4 mg de biosílica pura e 4 mg de WO₃, separando esses materiais em recipientes diferentes. Para os fotoeletrodos do compósito de biosílica e WO₃, pesou-se de maneira a considerar o total de 4 mg de massa total aplicando uma proporção de 50% de biosílica e 50% de WO₃.

Foi confeccionada uma mistura composta por água destilada e álcool etílico absoluto 99,8% PA em proporção de 9:1. Em seguida, foram preparadas pastas com textura viscosa de cada uma das amostras adicionando 0,5 ml dessa solução e 0,15 µL de Nafion® a cada amostra. Em seguida as amostras foram levadas para o ultrassom por um período de 1 hora, esta etapa é importante para garantir homogeneidade da mistura dos compostos. Posteriormente, com o auxílio de uma micropipeta, foram depositados 80 µL das pastas viscosas sobre substratos constituídos de óxido de estanho dopado de flúor (FTO) sobre o lado capaz de conduzir corrente, preenchendo a área de 1 cm². Os fotoeletrodos foram conduzidos a estufa para secar por um período de 1 hora a temperatura de 60 °C com o objetivo de evaporar o solvente e fixar o filme no substrato. Os fotoeletrodos foram preparados em duplicatas.

3.4. Caracterização

Diferentes técnicas experimentais foram utilizadas para caracterizar os materiais fabricados no presente estudo. Tais técnicas estão descritas a seguir.

a) Difração de Raios X (DRX)

As 2 amostras (biosílica e WO_3) foram caracterizadas estruturalmente através da técnica de difração de raios-x (DRX), utilizando o equipamento D/Max-2500PC difratômetro (Rigaku, Japão) com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) no intervalo 2θ de 10° a 100° com velocidade de varredura de $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$. Após a obtenção dessas informações, a microestrutura das amostras estudadas (grau de cristalinidade, assim como seus constituintes e o sistema cristalino), através do software *SearchMatch*. Tal software utiliza-se de um banco de dados de difração de raios-x desenvolvido ao longo do tempo – esse permite que haja a identificação por semelhança, de centenas de milhares de fases de diversos compostos, de acordo com o padrão de difração. A obtenção desses dados foi realizada no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

b) Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

Foi possível analisar o tamanho, a forma e a distribuição dos nanocristais do material estudado, a partir do uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo. Tal método permitiu a observação de imagens de alta resolução e qualidade excelente – o que fez com que fosse possível se determinar com maior precisão, a natureza da forma dos cristais sintetizados. O equipamento utilizado é da marca/modelo ZEISS/105 DSM940A e a caracterização foi realizada no CDMF da UFSCar.

c) Voltametria Linear (Eficiência Fotovoltaica)

A técnica de voltametria linear permitiu que se fosse avaliada a capacidade dos materiais em estudo gerarem corrente elétrica em determinada faixa de potencial. A partir

dessa técnica, foram obtidas, através da aferição da magnitude da corrente elétrica, a qual surge no eletrodo de trabalho quando se aplicou um potencial entre um eletrodo auxiliar e outro de trabalho. Vale destacar que, o parâmetro aferido trata-se da corrente resultante (i) e o parâmetro ajustado nada mais é do que o potencial (E).

A eficiência fotovoltaica dos filmes foi caracterizada por intermédio de medidas fotoeletroquímicas, as quais foram realizadas utilizando um Autolab PGSTAT 302N. Foi montada uma célula eletroquímica composta por uma célula de vidro de quartzo com configuração de três eletrodos sendo as amostras preparadas o eletrodo de trabalho (WO_3), um contra eletrodo de folha de Pt e o Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência. A solução eletrolítica foi composta de acetonitrila com iodeto de lítio (LiI) 10 mM, iodo (I_2) 1 mM e perclorato de lítio (LiClO_4) 0,1 M. A fonte de luz foi a luz solar, simulada em um simulador solar de xenônio de 100 W, modelo Newport Sol3A Class AAA. As curvas de tensão (I-V) foram medidas sob a presença de luz e no escuro. Tais análises também foram realizadas no CDMF, da UFSCar.

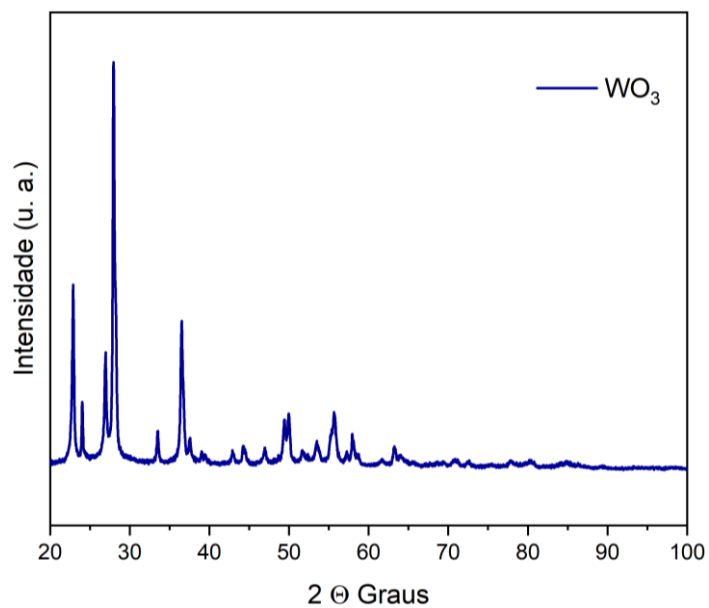
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da síntese de WO_3 puro, da extração de biosílica pura, assim como dos fotoeletrodos, os materiais sintetizados foram caracterizados através de diferentes técnicas, como: DRX, FEG-SEM e Voltametria Linear. Abaixo serão apresentados e discutidos os resultados dessas análises.

4.1 – Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizada a técnica de DRX, a fim de caracterizar a estrutura cristalina do WO_3 , assim como da biosílica das diatomáceas. As Figuras 3 e 4 exibem os difratogramas da amostra de biosílica pura e WO_3 puro, respectivamente.

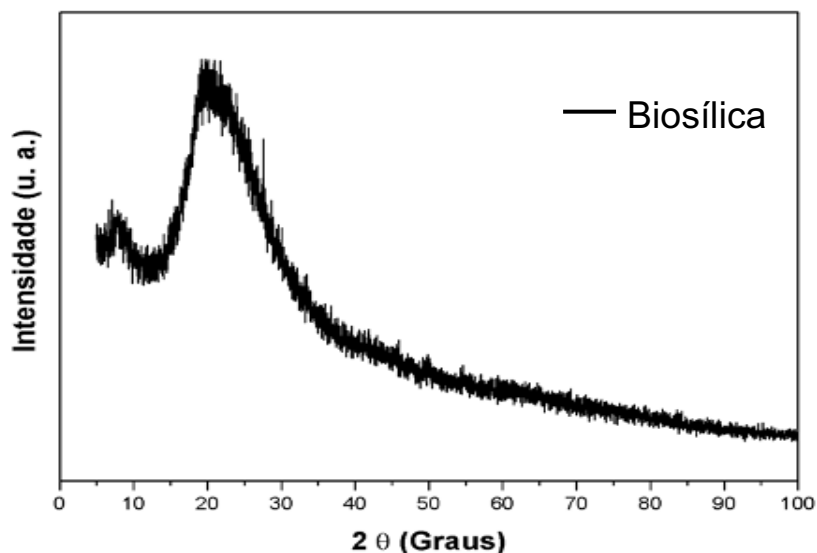
Figura 4: Difratoograma das partículas de WO_3 puro.



Fonte: autor.

Analisando a Figura 4, pode-se afirmar que os picos de difração de WO_3 puro correspondem ao composto com estrutura cristalina de fase tipo hexagonal, de acordo com a base de dados de estruturas cristalinas (ICSD) card n° 71931. Tal resultado se apresenta em concordância com a literatura, o que indica que a síntese de WO_3 puro foi realizada com êxito ^[45, 46].

Figura 5: Difratoograma da amostra de biosílica pura extraída da diatomácea *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172), após o método de limpeza empregado.



Fonte: autor.

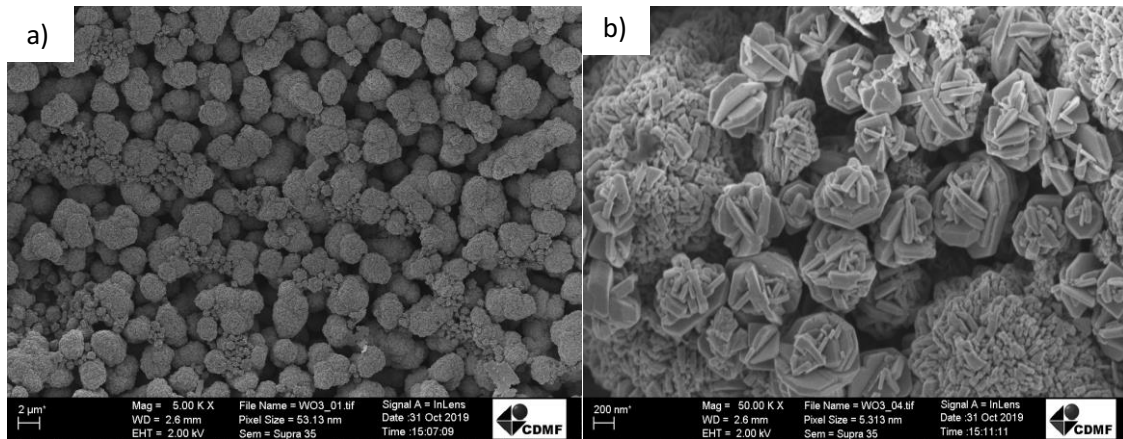
Ao analisar a Figura 5, pode-se afirmar que o processo de limpeza da biomassa também foi realizado com sucesso, obtendo-se biosílica pura (SiO_2) amorfa, indicado pela ausência de picos de difração na figura acima. Este resultado também se apresenta de acordo com outros já reportados na literatura ^[47-49].

4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (FEG-SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo foi empregada a fim de determinar: tamanho, distribuição, forma das partículas e êxito nos processos de síntese.

A Figura 6 exibe a caracterização morfológica das partículas de WO_3 puro, por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV).

Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da amostra de WO_3 pura obtida através do método hidrotérmico assistido por microondas.

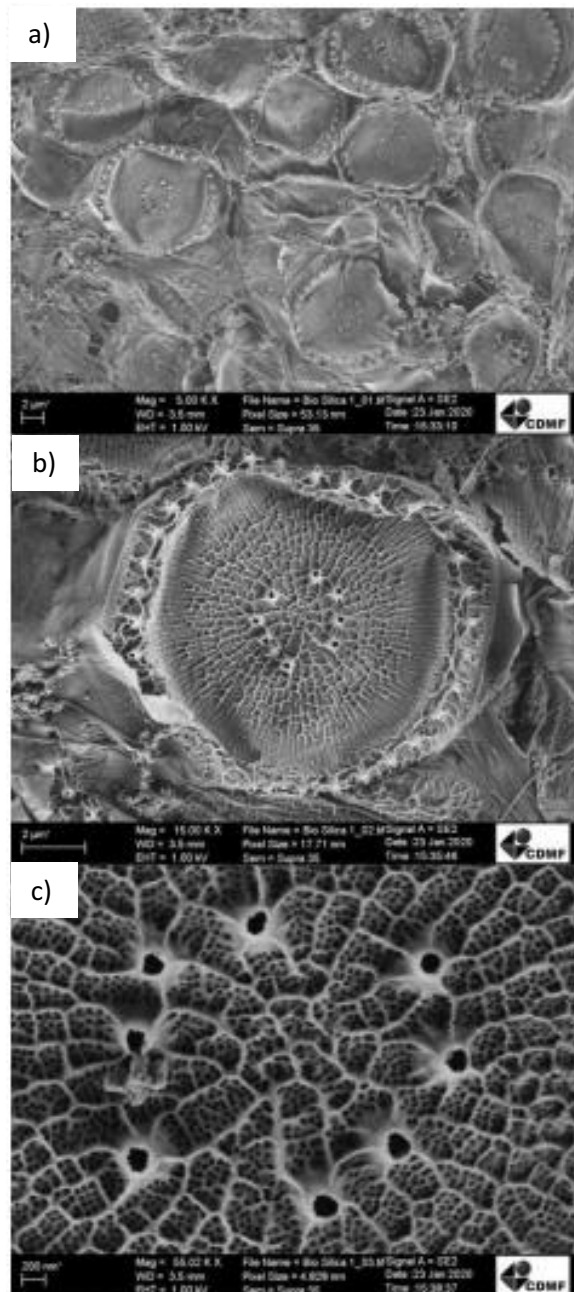


Fonte: autor.

Analisando a Figura 6, pode-se notar que a partir do método de síntese empregado, obteve-se partículas de WO_3 puro, apresentando morfologia em formato de placas automontadas, denominadas “*flower-like*”, em concordância com a literatura, para a temperatura específica sob a qual tal material foi obtido [50].

As amostras contendo biosílica pura também foram caracterizadas através desta mesma técnica. A Figura 7 exibe a amostra contendo biosílica pura antes do processo de secagem e de tratamento térmico. Analisando a figura, podemos observar claramente as estruturas da parede celular das diatomáceas (frústulas), as quais, como já mencionado, são compostas por uma malha de poros altamente organizada e interconectada, corroborando os resultados presentes na literatura [16, 17]. Além disso, vale destacar que mesmo após o processo de lavagem (com a ausência de secagem e tratamento térmico), a amostra permaneceu intacta, sem que houvesse danos às estruturas das frústulas.

Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo da amostra contendo biossílca pura.

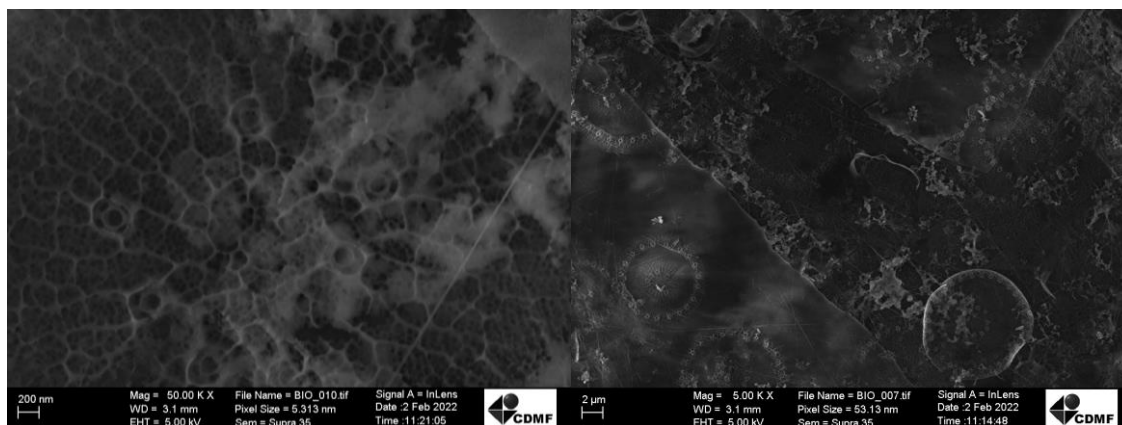


Fonte: autor.

Já a Figura 8, ilustra imagens de MEV-FEG da amostra de biossílca pura após os processos de lavagem, secagem e tratamento térmico. Pode-se notar que após tais processos, houve a geração de danos às estruturas das frústulas – as quais apresentam, naturalmente, certo grau de fragilidade. Pode-se afirmar que, a quebra das frústulas ocorreu a partir do processo de raspagem com espátula, pois houve a formação de um

filme na superfície do recipiente após a evaporação total da água utilizada para a lavagem da biosílica.

Figura 8: MEV-FEG da amostra de biosílica pura de diatomáceas da espécie *Thalassiosira pseudonana* (BMAK 172).



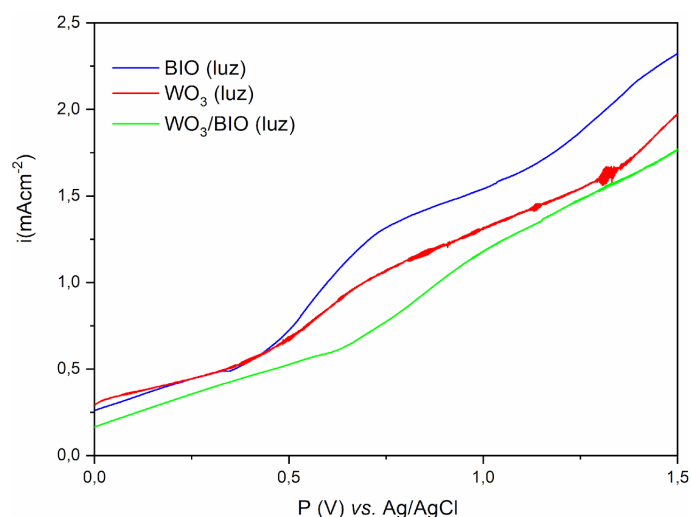
Fonte: autor.

Tais resultados gerados nas análises de MEV-FEG, juntamente com as análises de DRX, comprovam que, tanto o cultivo das microalgas diatomáceas, quanto o método de limpeza e extração das frústulas, foram realizados com sucesso.

4.3 – Voltametria Linear (Eficiência Fotovoltaica)

A Figura 9 ilustra as curvas de voltametria linear para os filmes fabricados, aferidas sob irradiação do simulador solar. A partir de tal técnica, é possível se avaliar a densidade de corrente gerada por um material em um determinado intervalo de potencial [51].

Figura 9: Voltametria linear dos fotoeletrodos da biosílica pura, WO₃ puro e WO₃/biosílica.



Fonte: autor.

Analisando esses dados, pode-se observar que as 3 amostras apresentaram propriedade fotoeletroquímica. O filme contendo 50% WO₃/50% Biosílica foi o que apresentou menores valores de densidade de corrente: em torno de 1,75 mAcm⁻², em potencial de 1,5 V. Provavelmente, isso ocorreu pois houve uma obstrução de diversos nanoporos que constituem a frústula das diatomáceas, o que acabou reduzindo significativamente a sua área superficial, favorecendo pouco a adsorção do corante utilizado e reduzindo a permeação da solução eletrolítica através da biosílica – então, houve uma minimização do efeito de dispersão da luz e, conseqüentemente, uma queda significativa da densidade de corrente nesse filme compósito.

Já o filme constituído por WO₃ puro, apresentou valores intermediários: em um potencial de 1,5 V, a densidade de corrente foi de cerca de 1,9 mAcm⁻². O filme que apresentou maior densidade de corrente foi o que apresentou biosílica pura, com densidade de corrente (i) de aproximadamente 2,3 mAcm⁻² em um potencial de 1,5 V.

De acordo com a literatura, esse resultado pode ser explicado pelas dimensões em escala nanométrica dos poros presentes nas frústulas das diatomáceas (juntamente com sua organização hierárquica), também por apresentar uma mais ampla área superficial, em comparação com os outros materiais, o que favorece a adsorção do corante utilizado e permite uma maior permeação da solução eletrolítica – fatores esses os quais acabaram

gerando uma maximização do efeito de dispersão da luz no filme – fazendo com que a densidade de corrente aumentasse nesse material [49-53].

5. CONCLUSÃO

O objetivo do presente estudo foi produzir filmes de biosílica de microalga diatomácea sensibilizada por partículas de WO_3 , além de filmes contendo WO_3 puro e biosílica pura, para aplicação como eletrodo de célula solar de terceira geração. A caracterização das propriedades ópticas, estruturais e microestruturais dos filmes fabricados foi realizada e também foi avaliada a propriedade fotoeletroquímica dos filmes fabricados. As técnicas de DRX e FEG-MEV mostraram que os materiais foram obtidos com sucesso pelos métodos utilizados. Pela técnica de VL foi possível verificar que o filme que apresentou maior densidade de corrente foi o que apresentou biosílica pura, com densidade de corrente de aproximadamente $2,3 \text{ mAcm}^{-2}$ em um potencial de 1,5 V.

Os resultados observados comprovaram o potencial fotovoltaico dos filmes desenvolvidos no presente estudo, principalmente do filme constituído por biosílica pura, para futura aplicação em dispositivos de células solares.

6. REFERÊNCIAS

- [1] GUTIERREZ, M. B. S. Governança e inovação para um sistema energético sustentável: como podemos melhorar? *Boletim de Análise Político-Institucional (BAPI)*, n. 6, p. 49-54, 2014.
- [2] MALINOWSKI, M., LEON, J. I., ABU-RUB, H. Solar Photovoltaic and Thermal Energy Systems: Current Technology and Future Trends. *Proceedings of the IEEE*, v. 105, p. 2132–2146, 2017.
- [3] A. F. MORGERA, V. LUGHI. Frontiers of photovoltaic technology: A review. *Proc. Int. Conf. Clean Electr. Power*, p. 115–121, 2015.
- [4] D. M. TAGARE. Photovoltaic Energy solar Cells and Solar Power Systems. Hoboken, NJ, USA: Wiley, p. 195–216, 2011.
- [5] A. REINDERS, P. VERLINDEN, W. VAN SARK, AND A. FREUNDLICH. Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2017.
- [6] S. CHAKRABORTY, M. G. SIMOES, AND W. E. KRAMER. Power Electronics for Renewable and Distributed Energy Systems. New York, NY, USA: Springer-Verlag, 2013.
- [7] GRASSMANN, H. Open Questions regarding the Desertec Project. *Isomorph Letters B: Physics of Renewable Energies*, 2. Universidade de Udine, Itália, 2009.
- [8] PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos. Rio de Janeiro: Cepel-Cresesb, 2014.
- [9] DI MARCO, G.; PALMISANO, L. Thin-film photovoltaics. *International Journal of Photoenergy*, v. 2010, 2010.
- [10] GRÄTZEL, M.; O'REGAN, B. A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, v. 353, p. 737-740, 1991.
- [11] TOSTER, J. et al. CATALIN & IYER, K. & ROSEI, FEDERICO & RASTON, COLIN. Controlling anatase coating of diatom frustules by varying the binding layer. *CrystEngComm*, v. 14. p. 3446-3450, 2012.

- [12] LI, A. et al. Sol-gel based TiO₂ thin film deposition on frustules towards facile and scalable manufacturing. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 773, 2016.
- [13] HUANG, D-R. et al. Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells by adding diatom frustules into TiO₂ working electrodes. *Applied Surface Science*, v. 347, p. 64–72, 2015.
- [14] ZHANG, D. et al. Sonochemical fabrication of mesoporous TiO₂ inside diatom frustules for photocatalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, p. 527–534, 2014.
- [15] LEWIS, A. E. et al. *Diatom Frustules as a Biomineralized Scaffold for the Growth of Molybdenum Disulfide Nanosheets*. *Chemistry of Materials*, v. 28, p. 5582-5586, 2016.
- [16] C. G. GRANQVIST, Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60, 201–262 (2000).
- [17] STEFANO, L. et al. Bioengineered Silicon Diatoms: Adding Photonic Features to a Nanostructured Semiconductive Material for Biomolecular Sensing. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, 2016.
- [18] PHOGAT, SAKSHI et al. Diatom mediated smart drug delivery system. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, [s. l.], v. 63, n. November 2020, p. 102433, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102433>.
- [19] (Figura 1) - VIEIRA, C. E. L. Diatomáceas. *Paleontologia: Microfósseis Paleoinvertebrados*, cap. 6, ed 3, p. 109-138, 2011.
- [20] DOLATABADI, Jafar Ezzati Nazhad; DE LA GUARDIA, Miguel. Applications of diatoms and silica nanotechnology in biosensing, drug and gene delivery, and formation of complex metal nanostructures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 1538–1548, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.015>.
- [20] FALKOWSKI, P. G.; RAVEN, J. A. Aquatic Photosynthesis, *Princeton University Press*, v. 2, 2007.
- [21] TRÉGUER, P. et al. The Silica Balance in the World Ocean: A Reestimate. *Science*, v. 268, no. 5209, p. 375-79, 1995.

- [22] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.
- [23] SOUNDERYA, N.; ZHANG, Y. Use of core/shell structured nanoparticles for biomedical applications. *Recent Patents on Biomedical Engineering*, v. 1, n. 1, p. 34–42, 2008.
- [24] NOGUEIRA, H. I. S. et al. Synthesis and characterization of tungsten trioxide powders prepared from tungstic acids. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 4, p. 683–693, 2004.
- [25] M. PARTHIBAVARMAN, K. VALLALPERUMAN, S. SATHISHKUMAR, M. DURAIRAJ, K. THAVAMANI, A novel microwave synthesis of nanocrystalline SnO₂ and its structural optical and dielectric properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25, 730–735 (2014).
- [26] EL-NOUBY, M. S. Structure Control and Characterization of Tungsten Oxide Nanoparticles by Aqueous Solution Methods, Dissertação (Doutorado) – Divisão de Materiais e Ciências da Manufatura, Escola de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade de Osaka, 2014.
- [27] MIGAS, D. B. et al. Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 9, p. 93713, 2010.
- [28] MOURA, D. S. DE., Obtenção de filmes de óxido de tungstênio tendo como agente estruturante o surfactante catiônico cloreto de dodeciltrimetilamônio. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- [29] ZHENG, JIN YOU et al. Tuning of the crystal engineering and photoelectrochemical properties of crystalline tungsten oxide for optoelectronic device applications. *CrystEngComm*, v. 17, n. 32, p. 6070-6093, 2015.
- [30] ZHENG, H. D.; SADEK, A. Z.; LATHAM, K.; KALANTAR-ZADEH, K. *Electrochem. Commun.* 2009, 11(4), 768–771.

- [31] Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Sieber, I.; Taveira, L.; Ghicov, A.; Sirotna, K.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* 2005, 7(3), 295–298.
- [32] YANG, M.; SHRESTHA, N. K.; SCHMUKI, P. *Electrochem. Commun.* 2009, 11 (10), 1908–1911.
- [33] MUKHERJEE, N.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A. *J. Mater. Res.* 2003, 18(10), 2296–2299.
- [34] KALANTAR-ZADEH, K.; SADEK, A. Z.; ZHENG, H. D.; BANSAL, V.; BHARGAVA, S. K.; WLODARSKI, W.; ZHU, J. M.; YU, L. S.; HU, Z. *Sens. Actuators, B* 2009, 142(1), 230–235.
- [35] SADEK, A. Z.; ZHENG, H. D.; BREEDON, M.; BANSAL, V.; BHARGAVA, S. K.; LATHAM, K.; ZHU, J. M.; YU, L. S.; HU, Z.; SPIZZIRRI, P. G.; WLODARSKI, W.; KALANTAR-ZADEH, K. *LANGMUIR* 2009, 25(16), 9545–9551.
- [36] KALANTAR-ZADEH, K.; VIJAYARAGHAVAN, A.; HAM, M.-H.; ZHENG, H.; BREEDON, M.; STRANO, S.; *Michael Chem. Mater.* 2010, 22(19), 5660–5666.
- [37] BREEDON, M.; SPIZZIRRI, P.; TAYLOR, M.; DU PLESSIS, J.; MCCULLOCH, D.; ZHU, J. M.; YU, L. S.; HU, Z.; RIX, C.; WLODARSKI, W.; KALANTAR-ZADEH, K. *CRYST. GROWTH Des.* 2010, 10(1), 430–439.
- [38] LIU, Z. W.; BANDO, Y.; TANG, C. C. *Chem. Phys. Lett.* 2003, 372(1-2), 179–182.
- [39] GILLET, M.; AGUIR, K.; LEMIRE, C.; GILLET, E.; SCHIERBAUM, K. *Thin Solid Films* 2004, 467(1-2), 239–246.
- [40] LENZMANN, F.; KRUEGER, J.; BURNSIDE, S.; BROOKS, K.; GRATZEL, M.; GAL, D.; RAUHLE, S.; CAHEN, D. J. *Phys. Chem. B* 2001, 105(27), 6347–6352.
- [41] PANG, S.; XIE, T.; ZHANG, Y.; WEI, X.; YANG, M.; WANG, D.; DU, Z. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111(49), 18417–18422.
- [42] GUILLARD, R. R. L.; RYTHER, J.H. Studies of marine planktonic diatoms *Cyclotella nana* and *Detonula confervacea*. *Canadian Journal of Microbiology*. v. 8, p. 229-239, 1962.

- [43] L. G. da Trindade, K. M. N. Borba, L. Zanchet, D. W. Lima, A. B. Trench, F. Rey, U. Diaz, E. Longo, K. Bernardo-Gusmão, E. M. A. Martini, SPEEK-based proton exchange membranes modified with MOF-encapsulated ionic liquid, *Mater. Chem. Phys.* 236, 2019.
- [44] ZHOU, L., ZOU, J., YU, M., LU, P., WEI, J., QIAN, Y., WANG, Y., & YU, C. "Green Synthesis of Hexagonal-Shaped $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ Nanodiscs Composed of Nanosheets". *Crystal*, 8: 3993–3998, 2008.
- [45] SALMAOUI, S., SEDIRI, F., GHARBI, N., PERRUCHOT, C. & JOUINI, M. "Hexagonal hydrated tungsten oxide nanomaterials: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties". *Electrochim. Acta*, 108: 634– 643, 2013.
- [46] CAMARGO, E. et al. Chemical and optical characterization of *Psammodictyon panduriforme* (Gregory) Mann comb. nov. (Bacillariophyta) frustules. *Optical Materials Express*. v. 6, p. 1436-1443, 2016.
- [47] OUWEHAND, J. et al. Titania-functionalized diatom frustules as photocatalyst for indoor air purification. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 226, p. 303-310, 2018.
- [48] MAZUMDER, N. et al. Structural and optical characterization of fresh water diatoms (*Cyclotella* sp.): Nature's nanoporous silica manufacturing plant. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. v. 8996, 2014.
- [49] HUANG, Der Ray et al. Enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells by adding diatom frustules into TiO_2 working electrodes. *Applied Surface Science*, [s. l.], v. 347, p. 64–72, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.064>.
- [50] LOPES, LUIS FERNANDO DA SILVA. Síntese e caracterização do wo_3 -ag preparado via rota hidrotérmica. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Química, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2017.
- [51] SHA, SIMIAO et al. One-step electrodeposition of ZnO / graphene composite film as photoanode for dye-sensitised solar cells. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], v. 630, n. July, p. 127491, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127491>.

[52] TOSTER, Jeremiah K. et al. Diatom frustules as light traps enhance DSSC efficiency. RSC Publishing, v. 5, n. 3, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c2nr32716c>.

[53] BANDARA, T M W J. et al. Diatom frustules enhancing the efficiency of gel polymer electrolyte based dye-sensitized solar cells with multilayer photoelectrodes. *Nanoscale Advances*, p. 12–14, 2019.