PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA
UEL/UEPG/UNICENTRO

GUILHERME ARIELO RODRIGUES MAIA

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS HÍBRIDOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

GUARAPUAVA-PR
2017

GUILHERME ARIELO RODRIGUES MAIA

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS HÍBRIDOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado em Química Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual do Centro-Oeste - UNICENTRO, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues
Coorientadora: Profª. Drª. Sandra R. Masetto Antunes

GUARAPUAVA-PR
2017

GUILHERME ARIELO RODRIGUES MAIA

CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS FOTOVOLTAICOS HÍBRIDOS A BASE DE ÓXIDO DE ZINCO

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em 27 de janeiro de 2017.

Prof. Dr. Dionísio Borsato – UEL

Prof. Dr. Najeh Maissar Khalil – Unicentro

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo – UEM

Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino – Unioeste

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues – Unicentro
Orientador

Profª. Drª. Sandra Regina Masetto Antunes – UEPG
Coorientadora

GUARAPUAVA - PR
2017

Dedico este trabalho a Deus,
a minha família e esposa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter nos seus caminhos e por guiar meus passos até aqui conforme a Sua vontade;

A minha família, meus pais Elaine e Valdemir e irmão Matheus, que investiram além do amor e carinho, a confiança de que eu sempre seria capaz.

A minha esposa, Jaqueline, que sempre esteve ao meu lado;

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo R. P. Rodrigues pela oportunidade de realizar este trabalho;

Aos professores Celso A. Antunes (*in memoriam*) e Sandra R. M. Antunes pela coorientação e amizade;

Aos amigos de trabalho do GPEL, Aline, Bianca, Larissa, Letícia e Prof. Everson, pela ajuda no processo da realização deste trabalho;

Aos amigos da Novatec/Integ;

Aos colegas do Doutorado em associação UNICENTRO/UEL/UEGP;

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu. Há tempo de nascer, e tempo de morrer; tempo de plantar, e tempo de arrancar o que se plantou; Tempo de chorar, e tempo de rir...”

Eclesiastes 3:1-2, 4,7

MAIA, Guilherme Arielo Rodrigues. **Caracterização de sistemas fotovoltaicos híbridos a base de óxido de zinco**. 2017. 133f. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

RESUMO

O crescente avanço tecnológico requer que sejam desenvolvidas fontes de energia limpas e renováveis para que a fonte atual de energia, o combustível fóssil, seja substituído. As células solares híbridas inorgânica/orgânica surgem como alternativa para obtenção de energia fotovoltaica. As células solares híbridas de óxidos semicondutores e polímeros condutores têm sido amplamente estudadas. Os poli(3-alquiltiofenos), P3AT, são polímeros orgânicos formados por estruturas conjugadas, com propriedades condutoras, fotoluminescência, mobilidade de carga e estabilidade elevada. O óxido de zinco (ZnO) tem sido empregado como aceptor de elétrons neste tipo de célula, pois oferece adequadas propriedades de transporte de elétrons, não é tóxico, pode ser sintetizado por métodos simples de obtenção, em que a variação dos parâmetros de síntese permite o controle morfológico. Diferentes morfologias do ZnO permitem propriedades distintas em termos de transporte eletrônico na interface das células solares. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da morfologia do ZnO na ancoragem do poli(3-hexiltiofeno) P3HT e de poli(3-octiltiofeno) P3OT e averiguar as propriedades condutoras das células solares híbridas de ZnO/P3HT e ZnO/P3OT. As partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação utilizando como precursor o $Zn(NO_3)_2.6H_2O$. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia Raman, infravermelho e ultravioleta visível. As células compostas por eletrodo de trabalho (ZnO/P3AT) foram avaliadas por potencial de circuito aberto (V_{oc}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e fotocronoamperometria. O MEV registrou três diferentes morfologias: ZnO esférica (E), ZnO hexagonal (H) e ZnO mosaico (M) devido à variação da concentração do sal precursor. As células com as diferentes morfologias apresentaram valores médios de V_{oc} = -0,438 ± 0,027 V, a EIE indicou que a célula M/P3OT possui menor resistência à transferência de carga e capacitâncias elevadas para as frequências intermediárias. As células solares M/P3OT e M/P3HT apresentaram os melhores resultados em relação ao processo de transferência de elétrons, chegando à eficiência de 1,1 ± 0,12%.

Palavras-chave: semicondutor; poli(3-octiltiofeno); poli(3-hexiltiofeno); energia solar.

MAIA, Guilherme Arielo Rodrigues. **Caracterização de sistemas fotovoltaicos híbridos a base de óxido de zinco**. 2017. 133f. Tese de Doutorado em Química – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

ABSTRACT

Technological advances require researches in clean and renewable energy sources to replace the fossil fuel. Inorganic/organic hybrid solar cells appear as an alternative to obtain photovoltaic solar energy. Hybrid solar cells of semiconductor oxides and conductive polymers have been broadly studied. Poly(3-alkylthiophene), P3AT, is an organic polymer formed by conjugated structures with conductive properties, photoluminescence, a relatively high charge mobility and stability. Zinc oxide (ZnO) has been used as an electron acceptor in this cell type because it offers great electron transport properties, simple manufacturing techniques, non-toxicity, variation and morphologic control. Different ZnO morphologies allow distinct properties in terms of electronic transport in solar cell interfaces. The objective of this work was to evaluate whether ZnO with its different morphologies can improve the anchorage of poly (3-hexylthiophene) P3HT and poly (3-octylthiophene) P3OT and investigates the conductive properties of ZnO/P3HT and ZnO/P3OT hybrid solar cells. ZnO particles were synthesized by the coprecipitation method with $Zn(NO_3)_2.6H_2O$. The characterization techniques used were X-ray diffraction (XRD), Raman, FTIR, scanning electron microscopy (SEM), UV-vis, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TG/DSC). Cells composed the working electrode (ZnO/P3AT) were evaluated by open circuit potential (V_{oc}), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photochronoamperometry. The SEM images showed 3 morphologies: spherical ZnO (E), hexagonal ZnO (H) and ZnO without defined morphology (M) due to the variation of the precursor salt concentration. Cells with different morphologies presented medium values of V_{oc} = -0.438 ± 0.027 V. EIS indicated that the M/P3OT cell has lower resistance to the transfer of charge and high capacitances to the intermediate frequencies. The M/P3OT and M/P3HT solar cells presented the best results in relation to the electron transfer process, reaching the efficiency of 1.1 ± 0.12%.

***Keywords*:** semiconductor; poly(3-octiltiophene); poly(3-hexyiltiophene); solar energy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis e níveis de variação do delineamento experimental. 48
Tabela 2. Modelos cinéticos aplicados..... 52
Tabela 3. Equações dos modelos de isotermas aplicados. 53
Tabela 4. Nível de variação, variáveis independentes codificadas (x), originais (X) e tamanho médio de partículas de ZnO (nm) (Y). 59
Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para tamanho médio de partículas de ZnO (nm) usando o delineamento fatorial incompleto 3^3. 60
Tabela 6. Atribuições Raman para ZnO. 69
Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P3HT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). 86
Tabela 8. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). 87
Tabela 9. Constantes dos modelos de isoterma para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e H/P3HT. 91
Tabela 10. Constantes dos modelos de isoterma para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e H/P3OT. 93
Tabela 11. Valores de potencial de circuito aberto para as células na ausência e presença de luz (100 mW cm^{-2})..... 96
Tabela 12. Parâmetros (para iluminação de 100 mW cm^{-2}) obtidos por meio das curvas j-V das células solares em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 105
Tabela 13 Parâmetros para iluminação de 100 mW cm^{-2} extraídos da literatura para as curvas J-V das células solares de ZnO. 106
Tabela 14. Valores de densidade de corrente obtidos por fotocronoamperometria sob iluminação de 100 mW cm^{-2}, no tempo de 60 s e 600 s..... 107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial e brasileira referente ao ano de 2015. 25
Figura 2. Princípio de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica. 28
Figura 3. Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante 31
Figura 4. Esquema de (a) formação dos orbitais moleculares a partir de dois carbonos sp2 e (b) de formação de níveis contínuos (bandas de valência BV, e de condução BC) a partir da sobreposição dos orbitais do sistema π. 34
Figura 5. Representação esquemática das bandas de valência (BV) e de condução (BC) em materiais condutores, semicondutores e isolantes. 35
Figura 6. Representação dos níveis de energia e das estruturas das formas aromática e quinônica. 36
Figura 7. Modelo dos níveis de energia possíveis em um polímero conjugado não degenerado 36
Figura 8. Estrutura química do tiofeno 38
Figura 9. Estrutura química do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o poli(3-octiltiofeno) (P3OT). 38
Figura 10. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO. 39
Figura 11. Representação das etapas envolvidas no processo de precipitação 41
Figura 12. Representação esquemática da curva J-V para células solares. 44
Figura 13. Curvas de calibração para os polímeros P3HT (A) e P3OT (B). 51
Figura 14. Eletrodo de disco rotatório invertido usado para deposição dos filmes pelo método de *spincoating* adaptado. 54
Figura 15. Método de *spincoating* para deposição da pasta de ZnO sobre o FTO 55
Figura 16. Célula solar montada. 56
Figura 17. Representação esquemática da célula solar ZnO/P3AT. 57
Figura 18. Valores preditos pelo modelo versus valores observados experimentalmente para a otimização do processo de produção de partículas de ZnO. 61
Figura 19. Diagrama de Pareto dos termos do modelo preditivo. 62
Figura 20. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável tempo em 20 h. 63
Figura 21. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável Temperatura em 80 °C. 64

Figura 22. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável $Zn(NO_3)_2$ em 0,05 g L^{-1}..... 64
Figura 23. Condições ótimas para as variáveis estudadas no processo. 65
Figura 24. Tamanho médio de partículas por medidas de espalhamento de luz para o ZnO... 66
Figura 25. Medidas de fotocronoamperometria para as amostras sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s (Em destaque o aumento da escala)..... 66
Figura 26. Difratograma de raios X para as partículas de ZnO. 68
Figura 27. Espectroscopia Raman para as partículas de ZnO. 69
Figura 28. Imagens de MEV para as amostras de ZnO em forma de esferas E (A), mosaico M (B) e de prisma-hexagonal H (C) (escala de 10 μm). 71
Figura 29. Imagens de MEV para as amostras de ZnO com morfologia em forma de esferas (E). 72
Figura 30. Imagens de MEV para as amostras de ZnO com morfologia em forma de prisma-hexagonal (H). 73
Figura 31. Imagens de MEV para as amostras de ZnO sem morfologia definida ou tipo mosaico (M). 74
Figura 32. Difratograma de raios X para as partículas de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico..... 75
Figura 33. FTIR para as partículas de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico..... 76
Figura 34. Curvas TG/ DSC para a suspensão de ZnO..... 77
Figura 35. Imagens de MEV para FTO (A), FTO/M (B), FTO/H (C) e FTO/E (D). 78
Figura 36. Mapeamento dos elementos químicos presentes nos filmes de ZnO por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). 80
Figura 37. Espectro de absorção UV-Vis para os filmes de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico..... 81
Figura 38. *Bandgap* obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\upsilon)^2$ para o valor da ordenada igual a zero para os filmes de ZnO..... 82
Figura 39. Imagens de MEV para os filmes de óxido de zinco nas morfologias: esférica E (A), mosaico M (B) e prisma-hexagonal H (C). 83
Figura 40. Espectro eletrônico de absorção de UV-vís para os polímeros P3HT e P3OT. 84

Figura 41. Modelos cinéticos da adsorção de P3HT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). Pseudoprimeira (A), pseudossegunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C). 85
Figura 42. Modelos cinéticos da adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). Pseudoprimeira (A), pseudossegunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C). 87
Figura 43. Resultados experimentais de adsorção para todos os sistemas envolvendo a interface ZnO/P3ATs. 89
Figura 44. Ajuste dos modelos lineares de isoterma para (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Dubinin-Radushkevich, (D) Temkin e (E) Elovich para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e E/P3HT. 90
Figura 45. Ajuste dos modelos lineares de isoterma para (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Dubinin-Radushkevich, (D) Temkin e (E) Elovich para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e E/P3OT 93
Figura 46. Potencial de circuito aberto obtido na ausência de luz para as células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 95
Figura 47. Potencial de circuito aberto obtido sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 96
Figura 48. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (□) E/P3HT no escuro e (■) E/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 97
Figura 49. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (**0**) E/P3OT no escuro e (●) E/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 98
Figura 50. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (Δ) M/P3HT no escuro e (▲) M/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 98
Figura 51. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (∇) M/P3OT no escuro e (▼) M/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 99
Figura 52. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (◇) H/P3HT no escuro e (◆) H/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 99
Figura 53. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (⬠) H/P3OT no escuro e (⬟) H/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}. 100
Figura 54. Diagrama de Nyquist obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros (A) e em destaque o aumento da escala (B). 101

Figura 55. Diagrama de ângulo de fase Bode obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 102
Figura 56. Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) como uma função de frequência (f) para das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 103
Figura 57. Curvas J-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros. 105
Figura 58. Medidas de fotocronoamperometria para as células solares sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s. 107

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

A - Matriz de delineamento contendo os termos lineares, quadráticos e de interação;

b - constante em relação ao calor de sorção;

B - constante;

BC – Banda de condução;

BV – Banda de valência;

C - constante relacionada à resistência a difusão;

C – vetor resposta;

c = velocidade da luz;

C_{ads} – Corante adsorvido;

C_{ads}^{*} - Corante adsorvido no estado excitado;

C_{dc} - capacitâncias da dupla camada elétrica;

CdSe – Seleneto de cádmio;

C_e – concentração no equilíbrio;

C_o - concentração inicial;

$CuInS_2$ - Sulfureto de índio e cobre;

d - tamanho do cristalito;

DRX – Difração de raios X;

DSC - Calorimetria exploratória diferencial;

DSSC – Célula solar sensibilizada por corante (*dye-sensitized solar cell*);

e^- - Elétron;

E – Óxido de zinco esférico;

EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia;

E_g - *bandgap* (Energia de *gap*);

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica;

ENDO – Endotérmico;

ε - potencial de Polianyi;

f – frequência;

F_{calc} – Variância calculada;

FF - Fator de preenchimento (*fill factor*);

F_{tab} – Variância tabelada;

FTIR – Espectroscopia no infravermelho (*Fourier transform infrared spectroscopy*);

FTO – Vidro com filme de óxido estanho dopado com fluor (*Fluor thin oxide*);

G.L. – Graus de liberdade;

h - constante de Planck = 4,4 x 10^{-15} eV s;

H – Óxido de zinco hexagonal;

HCl – Ácido clorídrico;

HOMO – Highest occupied molecular orbital;

I – Corrente;

I^-/I_3^- - Iodeto/triiodeto;

I_o - fluxo de fótons irradiados, I_o = 100 mW cm^{-2};

J ou j– Densidade de corrente;

$J_{máx}$ – Valor máximo de densidade de corrente;

J_{sc} - Corrente de curto circuito;

K - constante relacionada ao formato da partícula (0,94);

K_2PtCl_6 – Hexacloroplatinato de potássio;

k_1 - constante de velocidade de pseudoprimeira ordem;

k_2 - constante de velocidade pseudossegunda ordem;

k_d - constante de velocidade de difusão intrapartícula;

K_{dr} - constante de D-R, associada à energia média de adsorção U.

K_e - constante de Elovich;

K_f - constante de Freundlich;

K_l - constante de Langmuir;

K_t - constante de Temkin;

LED - Diodos emissores de luz (*Light Emitting Diode*);

LiI - Iodeto de lítio;

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest unoccupied molecular orbital*);

m - massa;

M – Óxido de zinco sem morfologia definida (ou forma de mosaico);

mA – miliampere;

MDMO-PPV - Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno];

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

n - constante indicativa da intensidade da adsorção;

N-719 – Corante de di-tetrabutilamônio[cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)]rutênio (II);

$Na_3C_6H_5O_7$ - Citrato de sódio;

Nb_2O_5 – Pentóxido de nióbio;

nm – nanometro;

NO_3^- – Nitrato;

NTC – Nanotubo de carbono;

P3AT – Poli (3-alquiltiofeno);

P3HT – Poli (3-hexiltiofeno);

P3OT – Poli (3-octiltiofeno);

PbSe – Seleneto de chumbo;

PCBM –Phenyl-C61-butyric acid methyl ester;

$P_{máx}$ - Potência máxima;

Pt – Platina;

q_e - capacidade de adsorção no equilíbrio;

q_m - quantidade máxima de adsorção;

q_t - capacidade de adsorção no tempo t;

R - 8,314 kJ mol^{-1} K^{-1};

R^2 – Coeficiente de correlação;

Raman – Espectroscopia Raman;

rpm – rotação por minuto;

R_{tc} – Resistência de transferência de carga;

SnO_2 – Óxido de estanho;

T - temperatura;

t – tempo;

TCO - Óxidos condutores transparentes;

TEA – Trietanolamina;

TG - Análise termogravimétrica;

TiF_4 – Tetrafluoreto de titânio;

TiO_2 – Óxido de Titânio;

U – Energia média de sorção para modelo de Dubinin-Radushkevich;

UV – Ultravioleta;

UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível;

V – Potencial em Volts;

V - volume;

v = estiramento simétrico;

$V_{máx}$ – Valor máximo de potencial ou tensão;

V_{oc} - Potencial de circuito aberto;

W – Watts;

W-M - Weber e Morris;

x_1, x_2 e x_3 – Variáveis independentes codificadas;

X_1, X_2 e X_3 – Variáveis independentes originais;

Y – Variável resposta dependente;

y = constante relativa à transição do semicondutor;

$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ – Nitrato de zinco hexahidratado;

$Zn(OH)_2$ – Hidróxido de zinco;

ZnO – Óxido de zinco;

α - coeficiente de absorção;

β - largura na altura da metade do pico de difração;

δ - deformação angular;

ΔE – Diferença de energia;

η - Eficiência de conversão de energia;

θ - ângulo de difração;

λ = comprimento de onda;

$\lambda_{máx}$ = comprimento de onda máximo;

ν - frequência de radiação incidente;

π – Pi;

σ – sigma;

$(CH_2)_6N_4$ – Hexametilenotetramina;

μm – micrometro.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24
2.1 ENERGIA 24
2.1.1 Energias renováveis 25
2.1.2 Energia Solar 25
2.1.2.1 Células fotovoltaicas 26
2.2 CÉLULA SOLAR HÍBRIDA 28
2.2.1 Células de Grätzel (Células solares sensibilizadas por corantes) 28
2.2.2 Células solares orgânicas 32
2.3 POLÍMEROS CONDUTORES 33
2.3.1 Transporte de cargas (condução) 36
2.3.2 Poli(3-alquiltiofenos) 37
2.4 ÓXIDO DE ZINCO 39
2.4.1 Síntese de ZnO via coprecipitação 40
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES 43
3 OBJETIVOS 47
3.1 OBJETIVO GERAL 47
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 47
4 MATERIAL E MÉTODOS 48
4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO 48
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 48
4.3 MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ 49
4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO 49
4.4.1 Difração de raios X (DRX) 49
4.4.2 Espectroscopia Raman 49
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 49
4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) 50
4.4.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) 50
4.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS P3ATS 51
4.5.1 Cinética da adsorção 52

4.5.2 Isotermas de adsorção 52
4.6 CÉLULA SOLAR 54
4.6.1 Preparação do filme de ZnO 54
4.6.2 Limpeza do substrato 54
4.6.3 Eletrodo de Trabalho – Deposição dos filmes 54
4.6.4 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC) 55
4.6.5 Sensibilização dos filmes de óxido de zinco 55
4.6.6 Contra eletrodo de Platina 56
4.6.7 Eletrólito iodeto/triiodeto 56
4.6.8 Montagem da célula solar 56
4.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS SOLARES 56
4.7.1 Medidas de Fotocronoamperometria 57
4.7.2 Potencial de circuito aberto (V_{oc}) 57
4.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 57
4.7.4 Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) 58
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 59
5.1 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO 59
5.1.1 Delineamento Experimental 59
5.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ 65
5.2.1 Fotocronoamperometria 66
5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO 67
5.3.1 Difração de raios X 67
5.3.2 Espectroscopia Raman 69
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 70
5.3.4 Difração de raios X 75
5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR) 75
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO 77
5.5.1 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC) 77
5.5.2 Medida da espessura do filme de ZnO por MEV 78
5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS): *BANDGAP* 80
5.7 MEV DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO 82

5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VÍS): POLÍMEROS 84
5.9 PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS P3ATS NO ZNO 84
5.9.1 Cinética da adsorção 85
5.9.2 Isotermas de adsorção 88
5.10 APLICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ZNO: CÉLULA SOLAR 95
5.10.1 Potencial de circuito aberto (V_{oc}) 95
5.10.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 97
5.10.3 Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos nas células solares 104
6 CONCLUSÕES 108
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 109
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 110
10 CURRICULUM VITAE 126

1 INTRODUÇÃO

A exploração intensiva das reservas de combustíveis fósseis, a limitação das reservas petrolíferas e os prejuízos ambientais trazidos pelo uso desses recursos energéticos, pressupõem um cenário preocupante. Nesse contexto, é crucial a importância de busca de fontes de energia alternativas, que contribuam ecologicamente para um mundo sustentável e menos poluído, em especial as energias renováveis (SAMPAIO, 2008; TOMEN, 2015). Podemos citar como energias renováveis a eólica, a hidráulica (hidroelétrica), a geotérmica, a biomassa, o hidrogênio e a energia solar. A energia solar pode ser convertida em eletricidade ou em calor, como por exemplo, os painéis térmicos para aquecimento do ambiente ou de água, e ou painéis solares fotovoltaicos (BRASIL, 2015).

As formas de energias alternativas estão em constante fase de evolução tecnológica e a energia solar aparece como fonte de energia com elevado potencial. Diversos países investem na opção solar, investigando desde as características do fluxo de radiação solar que chega à Terra, até a tecnologia necessária para viabilizar, em termos técnicos e econômicos, o aproveitamento dessa energia. Trata-se de uma fonte, praticamente, inesgotável que fornece ao planeta em média $1{,}2 \times 10^{17}$ W por dia de energia, sendo que as células solares são as principais fontes responsáveis de absorção e geração de energia solar. A tecnologia fotovoltaica apresenta um potencial de minimizar a demanda por eletricidade nos grandes centros urbanos. Os principais fatores que influenciam na dinâmica do mercado fotovoltaico mundial são seu caráter renovável e a geração de energia limpa e que, em algumas ocasiões, faz com que seja uma opção interessante, principalmente devido aos benefícios sociais, ambientais e políticos (OLIVEIRA, 2008).

As células solares têm atraído cada vez mais a atenção no mundo inteiro devido ao baixo custo, alto potencial de aplicação, além da capacidade de funcionar adequadamente, mesmo em intensidades luminosas baixas. Células solares são dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica, que envolvem várias interfaces e preferencialmente a presença de um óxido semicondutor. O TiO_2 é o mais utilizado para construção de células solares de Gratzel, sendo que nos últimos anos outros semicondutores aparecem como alternativa, entre estes: SnO_2 e ZnO (DJURISIC, 2010; TIAN, 2012; HASSAN, 2014; KLUBNUAN, 2016; MAIA, 2016; ROKHSAT, 2016).

O ZnO é um material promissor para diversas aplicações devido a sua alta transparência óptica na faixa da visível e boa condutividade elétrica. É um óxido semicondutor utilizado na absorção da radiação UV e que possui uma gama de aplicações, entre estas estão fotocatálise,

fotônica, dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, diodos emissores de luz azul (LED), lasers, detectores de UV, transistores e células solares (SUCHANEK, 2009; GIANNOULI, 2012).

O desempenho de células solares de ZnO ainda é menor que o observado para células solares de TiO_2. Sua interface é composta por vidro condutor (FTO), par redox I^-/I_3^- (iodeto/triiodeto), dissolvido em solventes orgânicos, eletrólitos poliméricos, líquidos iônicos e eletrólitos sólidos, contraeletrodo composto por platina (Pt) e substâncias fotosensibilizadoras, usualmente corantes (DE PAULA, 2014).

Um alto desempenho destes dispositivos depende da otimização de propriedades de cada uma das seguintes interfaces: FTO/ZnO; FTO/eletrólito, ZnO/eletrólito e eletrólito/Pt. Assim, interfaces com melhores propriedades de forma a evitar ou pelo menos dificultar perdas eletrônicas por recombinação que comprometam o desempenho do dispositivo podem ser obtidas melhorando-se as propriedades dos materiais que compõem cada interface. Uma das propriedades a ser considerada é o tamanho das partículas de ZnO (SEQUEIRA, 2012).

A busca por ZnO com tamanho de partícula em escala nanométrica tem incentivado o desenvolvimento de vários métodos químicos em escala de laboratório. Alguns métodos de síntese química estão sendo utilizados para a preparação de nanopós de ZnO: método sol gel, reação por combustão via líquida, síntese hidrotérmica, *spray-drying*, método de hidrólise forçada e o método de precipitação ou precipitação. A precipitação de óxidos de metais em solução aquosa é um processo realizado por inúmeras reações em laboratórios e indústrias, sendo que esta ocorre de maneira simples pela adição de uma base na solução aquosa do sal do metal (OZGUR, 2005). No entanto, a uniformidade esperada das dimensões das partículas é muito mais exigente, tendo como fatores de mudanças: a natureza do ânion do sal precursor, a razão de hidrólise, a temperatura de reação e a quantidade de água podem interferir na composição e tamanho destas partículas (MAYRINCK, 2014). O uso de ZnO em células solares, tanto em células solares sensibilizadas por corantes, quanto em células híbridas de heterojunção, se deve em grande parte às várias nanoestruturas que o mesmo apresenta (FAN, 2005). Estas nanoestruturas podem ser preparadas a partir de procedimentos de síntese relativamente simples e de forma controlada (SCHMIDT-MENDE, 2007).

Uma vantagem do ZnO é a sua maior condutividade elétrica (MEULENKAMP, 1999; WILLIS, 2002) e maior mobilidade eletrônica (CHOU, 2007) em relação ao TiO_2. Esse transporte eletrônico mais rápido poderia, em princípio, favorecer a coleta eficiente de elétrons injetados no eletrodo semicondutor e, desta forma, minimizar perdas relacionadas à recombinação de carga interfacial, seja com o cátion do corante (ou polímero) ou com a espécie redox oxidada presente no eletrólito (GREEN, 2005).

Para que ocorra o processo de transferência de elétrons dentro do circuito da célula solar os complexos de rutênio como N-719, continuam sendo largamente utilizados na sensibilização dos fotoeletrodos, embora recentemente corantes orgânicos e polímeros têm demonstrado resultados promissores. Os poli (3-alquiltiofenos) são polímeros orgânicos formados por estruturas conjugadas, que confere propriedades condutoras e de fotoluminescência. Estes são considerados como materiais alternativos em eletrônica orgânica e podem ser utilizados em células solares, devido à sua mobilidade de carga e comprimento da conjugação longo em comparação com outras classes de polímeros, além da capacidade de processamento e estabilidade elevada (BENTO, 2013).

Sendo assim, a principal finalidade deste trabalho foi estudar a influência das variáveis do processo de síntese do ZnO: concentração do sal precursor, temperatura do meio reacional e tempo de reação na estrutura e morfologia do ZnO e, consequentemente, nos parâmetros do processo de adsorção dos polímeros P3HT e P3OT na camada do ZnO e nas células solares fotovoltaicas compostas pela interface ZnO/P3HT e ZnO/P3OT.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIA

Várias formas de energia têm provido as necessidades humanas, em que o aumento no seu consumo ocorre à medida que a humanidade se utiliza de novas tecnologias (MARÇON, 2010). O conceito de energia é de difícil definição, mas está relacionado com a capacidade de realizar trabalho, de colocar as coisas em movimento ou transformar algo, apesar de não se restringir a isso. No âmbito econômico e tecnológico, a energia refere-se a um recurso natural e aos elementos associados que permitem fazer um uso industrial do mesmo (ATKINS, 1983; DIAS, 2014).

A energia se tornou fundamental para o desenvolvimento de todos os países, sendo o mundo muito dependente da mesma para seu funcionamento. Entre as várias formas de energia algumas se destacam no cenário mundial como as mais utilizadas e mais importantes, sendo que as formas de energia se separam em dois grandes grupos, as não renováveis que se concentram em combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão mineral) e nuclear e as renováveis que são os casos das energias hidráulica, eólica, geotérmica, biomassa e energia solar (BRUMMETT, 2004; DIAS 2014).

O padrão atual de produção e consumo de energia é baseado nas fontes fósseis, o que gera emissões de poluentes locais, gases de efeito estufa e põem em risco o suprimento de longo prazo no planeta. É preciso mudar esses padrões estimulando as energias renováveis e, nesse sentido, o Brasil apresenta uma condição bastante favorável em relação ao resto do mundo. A matriz energética mundial se concentra basicamente em energia não renovável em que aproximadamente 87%, no caso de países industrializados, de toda a essa energia produzida são destas fontes não renováveis, caindo para 6% entre as nações em desenvolvimento. No Brasil esses números são bem diferentes, as usinas hidrelétricas são responsáveis pela geração de mais de 75% da eletricidade do país e a matriz energética é a mais renovável do mundo industrializado com 45% de sua produção proveniente de fontes como recursos hídricos, biomassa e etanol, além das energias eólica e solar (Figura 1) (BRASIL, 2016).

As fontes de energia renováveis demonstram poder sustentar a economia mundial de várias maneiras. No entanto, é fato que os combustíveis fósseis e a eletricidade constituem a base para operar o atual modelo tecnológico.

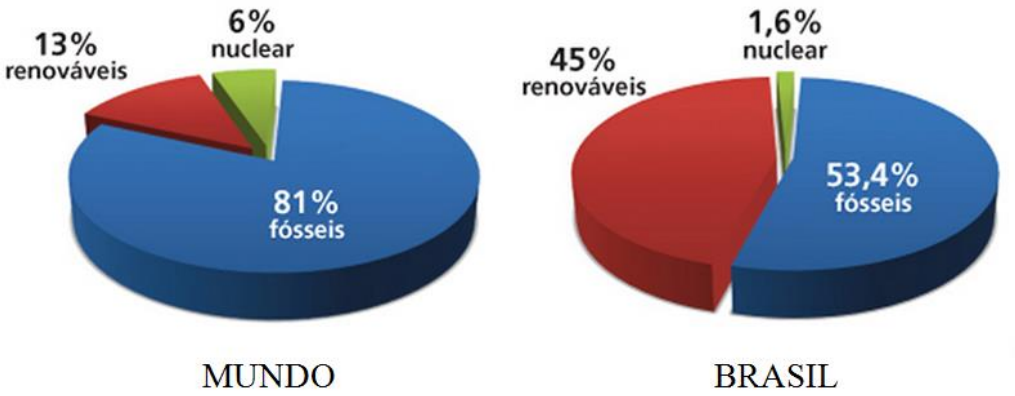


Figura 1. Matriz energética mundial e brasileira referente ao ano de 2015 (IEA, 2015).

A exploração intensiva das reservas de combustíveis fósseis, a limitação das reservas petrolíferas e os prejuízos ambientais trazidos pelo uso desses recursos energéticos pressupõem um cenário preocupante. Nesse contexto, assume crucial importância à busca de fontes de energia que contribuam ecologicamente para um mundo sustentável e menos poluído, em especial as que são renováveis (AGNALDO, 2006; SAMPAIO, 2008).

2.1.1 Energias renováveis

São fontes de energia inesgotáveis ou que podem ser repostas a curto/médio prazo espontaneamente ou por intervenção humana. São também chamadas de fontes de energia ecológica e ao fazerem parte de uma política energética, desempenham um papel fundamental no desenvolvimento sustentável. Estas fontes de energia não contribuem para o efeito de estufa, têm menor impacto negativo que o causado por outras origens de energia elétrica, como fóssil e nuclear (ANEEL, 2010; COELHO, 2005; BLEY, 2009).

2.1.2 Energia Solar

A energia solar é uma fonte, praticamente, inesgotável que fornece ao planeta em média $1{,}2x10^{-17}$ Watts por dia de energia. As células solares são as principais responsáveis pela geração de energia. A intensidade da radiação solar fora da atmosfera terrestre depende da distância entre o sol e a terra e ao longo do ano a distância entre ambos os corpos celestiais varia entre $1{,}47 \times 10^{8}$ e $1{,}52 \times 10^{8}$ km. Ao meio dia a irradiação pode atingir os 1000 W m^2 na superfície da terra (OLIVEIRA, 2008; PEREIRA, 1997; SHAYANI, 2006).

Como resultado da reflexão da radiação por meio das nuvens, podem ocorrer picos de insolação com valores de 1400 W m^2 em curtos períodos. Algumas regiões no equador atingem valores superiores a 2300 kWh m^{-2} por ano, enquanto o Sul da Europa recebe anualmente uma irradiação solar máxima de 1700 kWh m^{-2} e a Alemanha recebe uma média de 1040 kWh m^{-2}. Na Europa existem significativas variações sazonais que são vistos principalmente na diferença entre insolação do verão e do inverno (OLIVEIRA, 2008; PEREIRA, 1997; SHAYANI, 2006).

Somente parte da radiação solar atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Mesmo assim, é importante ressaltar que mesmo as regiões com menores índices de radiação apresentam grande potencial de aproveitamento energético, estima-se que a energia solar incidente sobre a superfície terrestre seja da ordem de 10 mil vezes o consumo energético mundial (CRESESB, 2000).

Quase todas as fontes de energia hidráulica, biomassa, eólica, combustíveis fósseis e energia dos oceanos são formas indiretas de energia solar. A radiação solar pode ser utilizada diretamente como fonte de energia térmica, aquecimento de fluidos e ambientes e para geração de potência mecânica ou elétrica. Para a energia elétrica se destacam os efeitos termoelétrico e o fotovoltaico.

2.1.2.1 Células fotovoltaicas

A célula é o elemento básico de um sistema fotovoltaico. A conversão da energia radiante em eletricidade acontece na célula, por meio do efeito fotovoltaico. Cada célula pode gerar em média uma tensão elétrica da ordem de 0,4 a 0,5 V, podendo ser associadas em série gerando um aumento de tensão. Sendo assim, na saída de cada módulo se tem a soma da energia produzida por cada célula resultando num gerador com energia significativa (ALVARENGA, 2001). Existem diversos tipos de células fotovoltaicas no mercado. Algumas estão em estágio experimental. As atuais pesquisas buscam construir células mais eficientes e com baixos custos de fabricação, problema esse que limita a sua disseminação no mercado brasileiro (ACIOLI, 1994).

Há um grande campo de pesquisas voltado para desenvolvimento de células de menor custo, como o caso das células a base de filmes finos. As células mais importantes e consolidadas no mercado são as fabricadas a base de silício. A estratégia é usar pouco material, diminuir o consumo de energia na fabricação permitindo a produção em larga escala. Um conjunto de células associadas em série ou paralelo formam um painel fotovoltaico, e com

outros dispositivos como acumuladores, conversores e inversores constituem um sistema fotovoltaico de geração de energia elétrica e a confiabilidade desse sistema é uma das características mais importantes. Porque não possui partes móveis, baixo nível de complexidade, não se degrada com os efeitos naturais, como: ventos fortes, descargas atmosféricas e além de tudo apresenta alto índice de disponibilidade. Para um sistema fotovoltaico utilizado como complemento de energia elétrica em relação a convencional, uma das vantagens é que caso ocorra um defeito, este se limita à instalação específica não se estendendo às demais (NASCIMENTO, 2004).

A energia solar fotovoltaica é a energia obtida por meio da conversão direta da luz em eletricidade (Efeito Fotovoltaico). O efeito fotovoltaico, relatado por Edmond Becquerel, em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz (fótons) (GOMES, 2012).

A comercialização de energia fotovoltaica em aplicações terrestres iniciou-se nos finais dos anos 70, começando a estender-se nos anos 80. Desde esse período a energia solar fotovoltaica está a recorrer a materiais e processos de fabricação mais em conta, diminuindo o preço das células. No entanto, apesar de ter havido um decréscimo no custo das células, ainda se torna um pouco dispendioso a aquisição das mesmas, sobretudo as células de maior rendimento, apesar de as células disponíveis no mercado ainda não atinjam níveis de eficiência superiores a 20% e, para obter esse valor, o preço econômico das células sobe consideravelmente, apesar de já se obter valores perto de 40% em laboratório com novos tipos de materiais (NREL, 2014).

As células solares (Figura 2) são formadas na sua maioria por material com características intermediarias entre um condutor e um isolante, e para que ocorra a geração de energia é necessário alterar as propriedades deste semicondutor, acrescentando outros elementos (dopantes) que possam permitir a condução elétrica, com elétrons em excesso (tipo n) ou com a falta deles, ocasionando uma vacância (tipo p). Caracteriza-se então uma célula solar basicamente por possuir uma junção p/n, em que separadamente, ambas são eletricamente neutras, mas ao serem unidas, forma-se um campo elétrico devido aos elétrons livres do semicondutor tipo n ocuparem os vazios da estrutura do semicondutor tipo p. Ao incidir luz sobre a célula fotovoltaica, os fótons se chocam com outros elétrons da estrutura do metal fornecendo-lhes energia e transformando-os em condutores. Devido ao campo elétrico gerado pela junção p/n, os elétrons são orientados e fluem da camada “p” para a camada “n” gerando a energia elétrica (ALVARENGA, 2001).

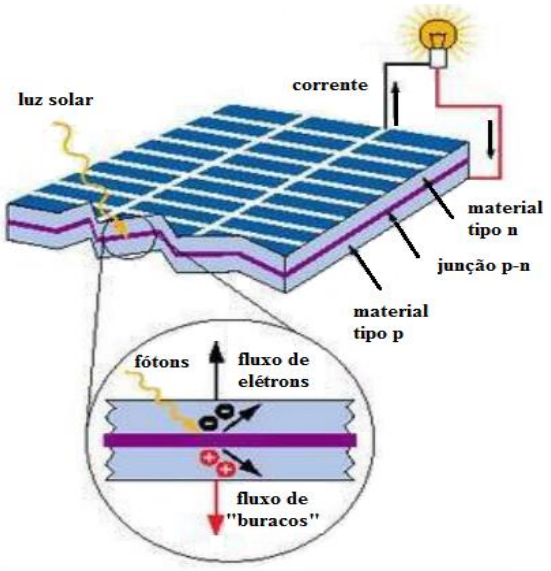


Figura 2. Princípio de funcionamento de uma célula solar fotovoltaica (ZHOU, 2008).

2.2 CÉLULA SOLAR HÍBRIDA

Essas células solares incluem dois tipos diferentes de tecnologias: as chamadas células de Grätzel e as células fotovoltaicas orgânicas. Apresentam eficiência inferior em relação aos demais tipos de tecnologia, pela natureza dos materiais e processos utilizados nesses dispositivos, porém, surgiram avanços em relação aos procedimentos de fabricação. Essa configuração de célula solar tem apresentado boa eficiência de conversão solar. As células solares híbridas, que conceitualmente são semelhantes às células solares de Grätzel são dispositivos empregados em larga escala e a arquitetura consiste em elétrons transportadores de fase e absorvedores da luz solar (FREITAS, 2009, EMIM, 2011).

2.2.1 Células de Grätzel (Células solares sensibilizadas por corantes)

As células de Grätzel, também conhecidas como células solares fotoquímicas ou ainda células solares nanocristalinas sensibilizada por corante, originalmente desenvolvida pelo grupo de Grätzel em Lausanne, Suíça. São geralmente constituídas por duas placas de vidro, recobertas por óxido de estanho (SnO_2) ou material similar (KING, 2007). A primeira vantagem deste tipo de célula é que seu principal componente é o TiO_2, o qual é barato e fácil de ser obtido, tornando os custos de fabricação mais baixos quando comparados com o silício, que é usado em células convencionais (HECKTHEUR, 2002; AGNALDO, 2006).

A célula opera usando um corante (C_{ads}) orgânico que absorve a luz em diferentes regiões do espectro eletromagnético e injeta elétrons na banda de condução do semicondutor, que realça a fotovoltagem e fotocorrente características da célula solar. Um filme com partículas de TiO_2 são depositadas sobre o lado condutor de um desses vidros, adquirindo características de um semicondutor nanoporoso de elevada área específica. Esse filme é sensibilizado por um corante orgânico, na outra placa de vidro, formando o eletrodo positivo da célula (contra eletrodo), é depositada sobre a face condutora uma fina camada catalisadora de platina ou grafite e para completar o sistema da célula é usado um eletrólito que contém o par redox I^-/I_3 (PARUSSOLO, 2012).

Uma vez que a luz incide sobre a célula, esta é absorvida por uma monocamada do corante adsorvido fisico-quimicamente na superfície do material semicondutor em contato com o eletrólito (VIOMAR, 2016). A fotoexcitação do corante adsorvido (Reação 1) leva a injeção de elétrons do corante no estado excitado (C_{ads}^*) para a banda de condução (BC) do semicondutor (Reação 2) (PARUSSOLO, 2012).

$$C_{ads} + hv \rightarrow C_{ads}^* \qquad \textbf{Reação 1}$$

$$C_{ads} \rightarrow C_{ads}^+ + e^- \text{ (injetado)} \qquad \textbf{Reação 2}$$

Quando a luz solar atinge a superfície porosa de uma célula solar sensibilizada por corante (DSSC), esta encontra uma grande área de absorção. A área das nanopartículas do semicondutor é da ordem de 15 a 68 $m^2\ cm^{-3}$, o que faz com que se obtenha uma alta eficiência na injeção de elétrons do corante, que estão na superfície, para a BC do TiO_2. O elétron é então separado da carga positiva no corante orgânico. A quantidade de energia necessária para injetar um elétron diretamente da banda de valência (BV) do TiO_2 para a BC é de 3 eV aproximadamente, que é o limite que diferencia o semicondutor de um isolante (AGNALDO, 2006; PARUSSOLO, 2012; VIOMAR, 2016).

A energia (E) em função do comprimento de onda é calculada pela Equação 1:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad \textbf{Equação 1}$$

em que,

h = constante de Planck;
c = velocidade da luz;
λ = comprimento de onda utilizado;
ν = frequência.

Para que o elétron ultrapasse os 3,0 eV da banda proibida, é necessário um comprimento de onda máximo $\lambda_{máx}$ = 415 nm. Essa quantidade de energia está muito próxima da região de luz ultravioleta, o que significa que se torna difícil fazer com que o elétron seja ejetado e ultrapasse uma banda proibida tão extensa. Por isso, é introduzido o corante no semicondutor, o qual absorve fótons visíveis, pois contém níveis de energia na banda proibida, entre a BC e a BV do semicondutor. Desta forma, um elétron do corante pode ser injetado na BC com uma quantidade de energia menor que a banda proibida do TiO_2. A injeção ocorre na escala de tempo de pico segundo (ESMERALDO, 2013; FREITAS, 2009).

Em uma segunda etapa do processo ocorre a "injeção" de buracos e o corante age como um receptor de elétrons. Ao saltar para a BC, cada elétron deixa um buraco no corante que é preenchido muito rapidamente pelos elétrons que estão no eletrólito (NOGUEIRA, 2001). O corante oxidado é subsequentemente reduzido pelo iodeto I^-, que doa elétrons para o corante, oxidando-se para I_3^-, que regenera o complexo (Reação 3). O fluxo de elétrons injetados no semicondutor segue até o vidro condutor e então chega ao contra eletrodo. O I_3^- é convertido na espécie triiodeto, $3I^-$, completando assim o ciclo de oxido redução do eletrólito e o ciclo do elétron na célula. No contra eletrodo a redução fecha o circuito (Reação 4) (PARUSSOLO, 2012; VIOMAR, 2016) (Figura 3).

$$C_{ads}{}^{+}{}_{(aq)} + {}^{3}/_{2}\ I^-_{(aq)} \rightarrow C_{ads} + ½\ I_3^-{}_{(aq)} \qquad \textbf{Reação 3}$$

$$I_3^-{}_{(aq)} + 2\ e^- \text{ (cátodo)} \rightarrow 3\ I^-_{(aq)} \qquad \textbf{Reação 4}$$

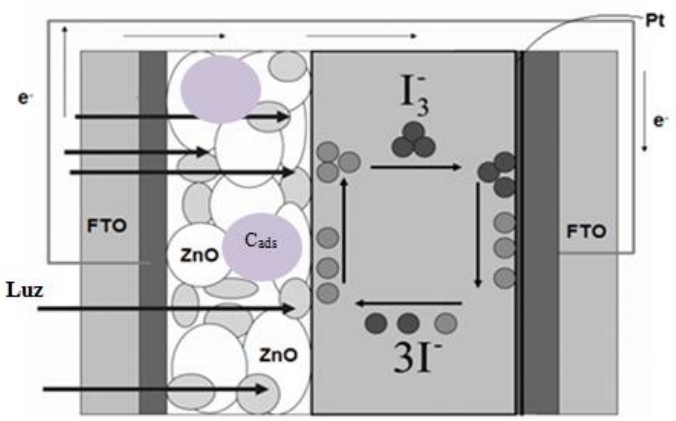


Figura 3. Esquema de uma célula solar sensibilizada por corante (AGNALDO, 2006).

As DSSCs têm se destacado como material alternativo para geração de energia elétrica e diversas pesquisas mostram os avanços nesse tipo de célula solar. Lee et al. (2008) desenvolveram um dispositivo em um sistema de integração entre os nanotubos de carbono e o TiO_2 e que atuavam no sentido de direcionar as cargas até o eletrodo. Em 2010, Chen et al. com base no estudo de Lee, desenvolveram uma célula solar, que atingiu 1,46% de eficiência, em que os NTCs eram posicionados verticalmente, seguidos de uma camada de nanofios de ZnO e a última camada de CdSe (EMIM, 2011).

Zhang et al. (2012) propuseram a combinação de dois tipos diferentes de TiO_2, depositados em camada com o intuito de melhorar o desenvolvimento do substrato, que atua como receptor de elétrons aumentando a eficiência da célula. Ainda utilizando o TiO_2, Yang et al (2015) realizaram a dopagem do semicondutor com flúor utilizando o TiF_4 e o aumento da eficiência foi em 13% em relação as DSSCs com TiO_2 comercial e Zhang et al (2016) estudaram a influência de íons de Li^+ no eletrólito e desenvolveram um filme do semicondutor dopado com Mg^{2+}, apresentando assim resultados de aumento de corrente na célula solar e maior estabilização do sistema.

Fan et al (2014) utilizaram duas camadas de TiO_2 como fotoanodo na célula solar com as morfologias de nanoesferas e nanofitas e demonstraram que com maior espessura do filme do óxido semicondutor depositado a eficiência da célula foi aumentada em 0,36% em relação a célula com uma camada e uma morfologia. Hu e Liu (2015) estudaram novos meios de obtenção do óxido de titânio, em que as partículas foram preparadas pelo método de eletropulverização e um pós-tratamento térmico e o óxido apresentou tamanho de partículas de 600 nm em média resultando em aumento de 7,2% de eficiência em comparação com as células existentes. Wang et al. (2014) estudaram a produção do TiO_2 nos métodos *sputtering* e hidrotermal, em que

obtiveram morfologias do tipo fita para o óxido semicondutor e as eficiências foram com valores de eficiência média de 1,4% para todas as células trabalhadas.

O material semicondutor de elevada zona proibida comumente utilizado no dispositivo é o TiO_2. Entretanto, outros substratos têm sido estudados com a finalidade de se obter maior diversidade e desempenho ainda melhor, como por exemplo, o Nb_2O_5, o SnO_2, o Al_2O_3 e o ZnO (NOGUEIRA, 2001). O ZnO tem sido visto como uma alternativa para aplicações em células solares, devido as vantagens que este material apresenta, quando comparada com o filme de TiO_2. Assim como o TiO_2, é um semicondutor do tipo n, com energia de zona proibida de 3,3 eV, mas que apresenta uma maior mobilidade de elétrons. Absorve em larga fração do espectro, pode ser cristalizado com maior facilidade em diversas morfologias de arquitetura unidimensional (BARCELÓ, 2011) e apresenta eficiência similar ao TiO_2. Os materiais semicondutores de óxidos metálicos de ampla energia de zona proibida têm sido utilizados com frequência nas células solares sensibilizadas por corantes. As diversas morfologias desses materiais podem influenciar em um maior poder de eficiência de conversão energética (MAIA, 2016).

2.2.2 Células solares orgânicas

A primeira célula solar baseada em filme fino de moléculas orgânicas foi desenvolvida por Tang (1986) e são também conhecidas como células solares excitônicas (éxcitonic solar cells), em que a absorção de luz maior que o *gap* do semicondutor resulta na formação de éxcitons e ocorre a formação de pares elétron/buraco ligados entre si (GREGG, 2003). Desde então, diferentes tipos de materiais foram propostos como tais como: antraceno, perileno, porfirinas, ftalocianinas, fulerenos, oligômeros e polímeros conjugados (KIM, 2007).

Os éxcitons formados se dissociam somente na região próxima de uma interface e o processo ocorre de forma quase simultânea a sua formação (GREGG, 2007). Os éxcitons devem se dissociar em cargas livres para que estas possam ser transportadas até os eletrodos. A dissociação ocorre eficientemente em interfaces metal/semicondutor (junção Schottky), interfaces entre materiais semicondutores com diferentes afinidades eletrônicas, em sítios de dissociação ou ainda em interfaces em que é estabelecido um campo elétrico externo. Entretanto, o comprimento de difusão para éxcitons é da ordem de 10-20 nm. Apenas os éxcitons gerados nesses poucos nanômetros são dissociados. Porém, um filme semicondutor de centenas de nanômetros é necessário para absorver uma fração significativa da luz incidente (FREITAS, 2009).

A descoberta da transferência de elétrons fotoinduzida em sistemas envolvendo polímeros condutores como doadores e fulereno como receptores de elétrons proporcionou a busca do desenvolvimento de dispositivos de alta eficiência de conversão de energia (SARICIFTCI, 1992). Em 2001, Shaheen et al. obtiveram eficiência de 2,5% em um dispositivo contendo PCBM e MDMO-PPV. Modificando as condições de deposição do filme e a concentração de PCBM, a eficiência pode chegar até 2,9% (ALEM, 2004). Usando P3HT, um polímero com maior absorção de luz e maior mobilidade de cargas, eficiências superiores a 3 % foram obtidas (SCHILINSKY, 2002; PADINGER, 2003).

As células solares mais eficientes são baseadas na combinação de P3HT com derivados de fulereno (KIM, 2007). A morfologia tem um papel crucial nas células de heterojunção (YANG, 2005; PEUMANS, 2003). Porém, geração de cargas nesses sistemas é bem limitada, dada a pequena interface para a dissociação de éxcitons. Como grande parte da luz é absorvida longe da interface, o rendimento quântico desse tipo de dispositivo é bem baixo (NELSON, 2002).

De acordo com os materiais envolvidos para este tipo de célula solar pode-se assumir que as células fotovoltaicas orgânicas consistem em uma junção do tipo “p-n”, formada entre um material que é doador de elétrons e capaz de transportar buracos (geralmente polímeros condutores ou pequenas moléculas orgânicas conjugadas) e um material receptor de elétrons, capaz de transportar essas cargas (geralmente C60, PCBM e derivados). Quando um desses materiais é substituído por nanopartículas inorgânicas, como TiO_2, ZnO, $CuInS_2$, PbSe, CdSe, por exemplo, essas células podem ser chamadas de células fotovoltaicas híbridas.

2.3 POLÍMEROS CONDUTORES

A repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos caracterizam um polímero, sendo que essa repetição pode ser chamada de unidade constitucional ou de monômero. Os polímeros podem ser formados por macromoléculas que ganham características próprias muito mais dominantes do que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Essas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras sendo que a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular influenciam drasticamente em suas características (MANO, 1990; ELIAS, 1993).

Os materiais baseados em carbono eram considerados isolantes e em 1977, Shirakawa et al. mostraram que o poliacetileno dopado apresentou características de condução metálica rendendo um prêmio Nobel de Química em 2000. Desde então, compostos baseados em moléculas orgânicas conjugadas tornaram-se excelentes candidatos para uma série de aplicações optoeletrônica, por apresentarem fácil processamento e boa flexibilidade mecânica. A utilização dos materiais poliméricos está ligada às suas propriedades mecânicas que, por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, do tipo de ligações entre suas unidades constituintes e cristalinidade (HARIDOSS, 1984).

Em um polímero com estrutura molecular linear, que não existe conjugação, a estrutura eletrônica dos átomos ou grupos químicos de carbono que estão na cadeia principal possui somente ligações σ, já em polímeros conjugados existem orbitais híbridos do tipo sp^2 formando três ligações covalentes em que um elétron remanescente ocupa o orbital p_z. Na cadeia polimérica os orbitais p_z se sobrepõem, causando uma deslocalização das ligações π ao longo da cadeia. As ligações π são mais fracas que as ligações covalentes formadas pelos elétrons sp^2, portanto, os elétrons deslocalizados do sistema π têm uma energia de ligação menor que os elétrons da ligação σ. Já os elétrons do sistema π determinam as características ópticas e eletrônicas, as ligações σ mantêm a estrutura física da cadeia polimérica. A Figura 4 representa um esquema dos orbitais da molécula de carbono com hibridização sp^2 (FREITAS, 2009).

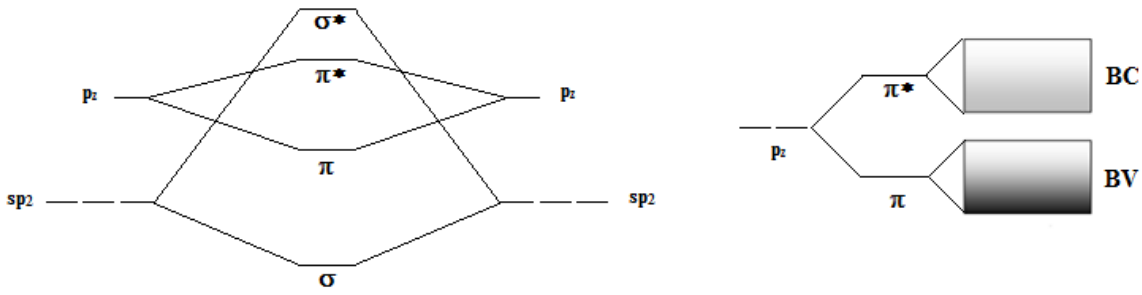


Figura 4. Esquema de (a) formação dos orbitais moleculares a partir de dois carbonos sp2 e (b) de formação de níveis contínuos (bandas de valência BV, e de condução BC) a partir da sobreposição dos orbitais do sistema π (FREITAS, 2009).

A diferença de energia entre os orbitais moleculares σ e σ* é grande, mas essa diferença de energia é menor no caso dos orbitais decorrentes da ligação π e, em geral, são essas transições entre o orbital molecular ocupado de maior energia, π, e o orbital molecular desocupado de

menor energia, π*, que governam as transições eletrônicas (FREITAS, 2009; CERVANTES, 2016).

Em uma cadeia polimérica, existem vários elétrons deslocalizados no sistema π, tornando os orbitais ligantes e antiligantes degenerados. Essa degeneração pode formar um nível quase contínuo de energia, ou bandas, conforme ilustrado na Figura 5.

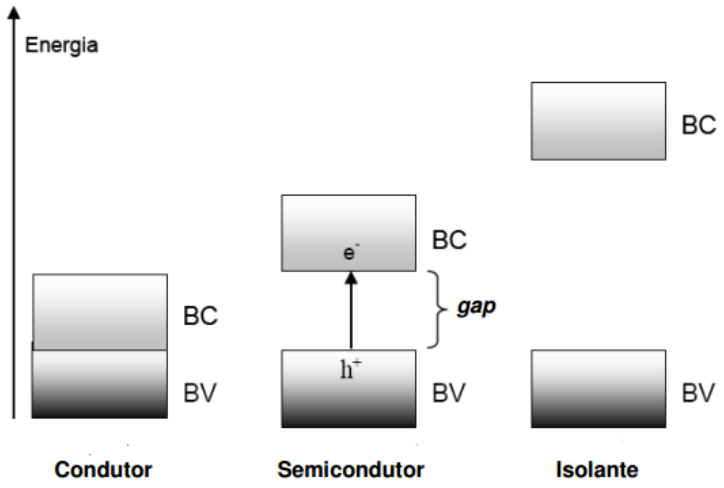


Figura 5. Representação esquemática das bandas de valência (BV) e de condução (BC) em materiais condutores, semicondutores e isolantes (FREITAS, 2009).

Essas bandas são denominadas banda de valência (BV) e banda de condução (BC), em analogia à nomenclatura utilizada para os sólidos inorgânicos. Nesses sistemas, forma-se uma região de energia proibida, chamada *bandgap*, entre a BV (ou HOMO) e a BC (ou LUMO). Como o *bandgap* corresponde ao menor valor energético necessário para que ocorra uma transição eletrônica, controla também as propriedades de absorção e emissão de luz nesses materiais. Conforme a sobreposição dos orbitais p_z e o número de elétrons no sistema π aumenta, as bandas são alargadas, e a energia de *gap* diminui (FREITAS, 2009). Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que se torne um condutor eletrônico, essa dupla ligação dever ser perturbada, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução), ou seja, passam de isolantes a condutores por meio de um processo de óxido-redução (GIROTTO, 2000; GAZOTTI-JÚNIOR, 1998).

Nos últimos anos, uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja relevância está relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica e gerar materiais flexíveis de baixo custo de fabricação: polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (KUMAR, 2014).

2.3.1 Transporte de cargas (condução)

Os polímeros condutores podem ser separados em dois tipos, aqueles com estado fundamental degenerado, com “solitons” como importante excitação e aqueles em que a degenerescência do estado fundamental é desdobrada em “polaron” e “bipolaron”, como as importantes excitações (HANDBOOK, 2001).

O politiofeno apresenta duas formas não degeneradas denominadas de: aromática e quinônica. Na Figura 6 é mostrada uma representação do diagrama de energia dessas duas formas em que pode ser observada a diferença de energia (ΔE) entre estas (BENTO, 2013).

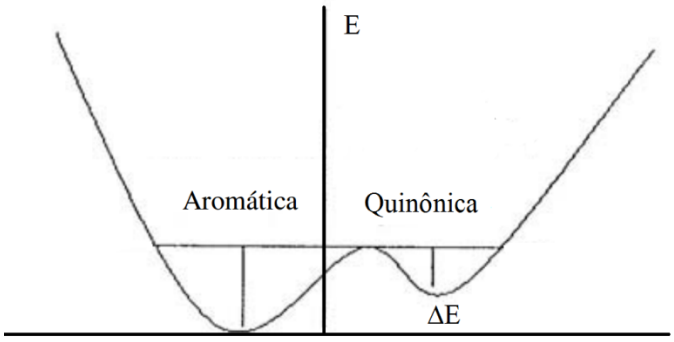


Figura 6. Representação dos níveis de energia e das estruturas das formas aromática e quinônica (ANTONI, 2014).

Em polímeros com estado fundamental não degenerado, a relaxação estrutural da cadeia leva à formação de dois novos estados dentro do *gap*. As pseudopartículas formadas podem ser éxcitons (neutras), polarons (uma carga) e bipolarons (duas cargas), conforme esquematizado na Figura 7 (ANTONI, 2014).

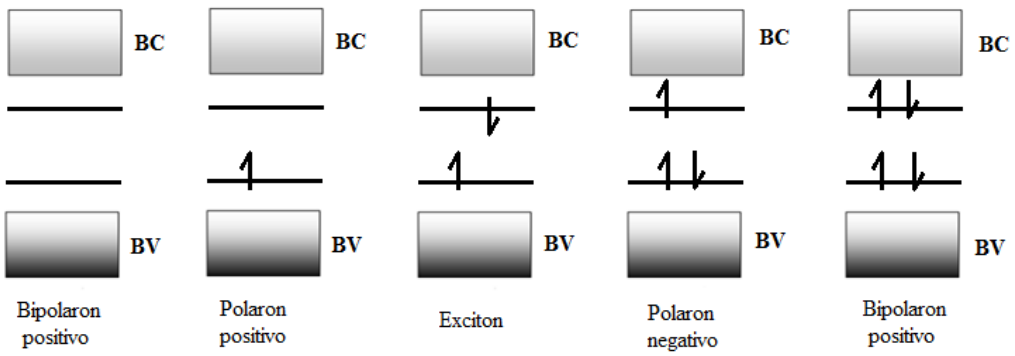


Figura 7. Modelo dos níveis de energia possíveis em um polímero conjugado não degenerado (ANTONI, 2014).

Para os polímeros conjugados, as espécies inicialmente formadas pela ionização são íons radicais que possuem *spin* e carga e são chamados de polaron. Os polarons são pseudopartículas de *spin* ½ que provocam deformação na cadeia (POPE, 1999), apresentam duas transições permitidas por simetria e são radicais, enquanto os *bi*polaron apresentam apenas uma transição permitida e não possuem elétrons desemparelhados. Os modelos teóricos demonstram que dois íons radicais polaron na mesma cadeia reagem exotermicamente para produzir um dicátion ou um diânion bipolaron (POWER, 1981). As cargas positivas ou negativas do polaron e/ou bipolaron criados na cadeia polimérica são responsáveis pela condução elétrica. Um polaron é qualquer buraco carregado positivamente (radical cátion) relacionado à relaxação do arranjo (distorção) em torno da produção de cargas em níveis eletrônicos no meio do *gap*. Tomando a dopagem do tipo-p como, por exemplo, a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica leva a formação do polaron associado com a distorção da cadeia da forma aromática para a forma quinônica (ANTONI, 2014).

O transporte ocorre via mobilidade de cargas ao longo dos segmentos da cadeia conjugada polimérica (condução) e por saltos de cadeia/cadeia (*hopping*). E três elementos contribuem para a mobilidade dos portadores: cadeia simples ou transporte intramolecular, transporte intercadeia e contato interpartícula. Estes elementos compreendem uma complicada e resistiva rede, a qual determina uma mobilidade efetiva dos portadores (desordem). Assim, a mobilidade e, portanto, a condutividade, é determinada em ambos os níveis: microscópico (intra e intercadeia) e macroscópico (interpartícula) (BARANSKI, 1983).

2.3.2 Poli(3-alquiltiofenos)

Os poli(3-alquiltiofenos), P3AT´s, são polímeros orgânicos formados por estrutura conjugada a qual confere características de condução, luminescência e cromismo. Esses polímeros podem ser obtidos a partir dos monômeros de 3-octiltiofeno (3OT) e 3-hexiltiofeno (3-HT). Os monômeros citados são caracterizados pela presença de um tiofeno contendo um radical hexila ou octila no carbono de posição 3 do anel (DE SANTANA, 2013).

O tiofeno é um composto heterocíclico aromático planar de quatro carbonos de hibridação sp^2 e um átomo de enxofre, formando um anel de cinco membros (Figura 8) (FERREIRA, 2015).

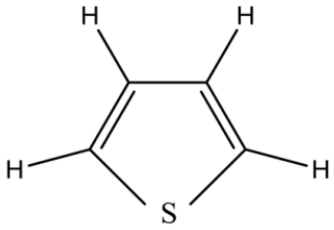


Figura 8. Estrutura química do tiofeno (FERRERIRA, 2015).

A relativa facilidade de modificação das estruturas dos tiofenos por meio de funcionalizações torna este polímero mais atrativo visto a possibilidade de ajuste das propriedades de interesse por meio de modificações (PANG, 2007). Os derivados de politiofeno são exemplos de polímeros condutores intrínsecos de grande aplicação tecnológica devido à reunião de características como estabilidade térmica, possibilidade de processamento e condutividade elétrica. Associado a estas soma-se o custo relativamente baixo do monômero, baixa densidade e estabilidade ambiental (BHADRA, 2009).

Os polímeros politiofenos são considerados como materiais alternativos em eletrônica orgânica e aplicação em células solares, devido à sua mobilidade de carga, comprimento da conjugação longa em comparação com outras classes de polímero, capacidade de processamento e estabilidade (MAIA, 2016). Devido ao fato de esses materiais possuírem boa estabilidade térmica e química, estes podem ser aplicados como condutores elétricos, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED´s), células fotovoltaicas poliméricas, baterias recarregáveis e transistores orgânicos (DE SANTANA, 2013).

Os politiofenos como o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) (Figura 9) têm sido utilizados como material doador de elétrons nas células solares, sendo o P3HT o mais encontrado na literatura (MAIA, 2016). Estes polímeros são considerados eficientes transportadores de buracos e as suas propriedades de transporte de cargas possuem uma boa absorção de luz solar (INGANÃS, 2004).

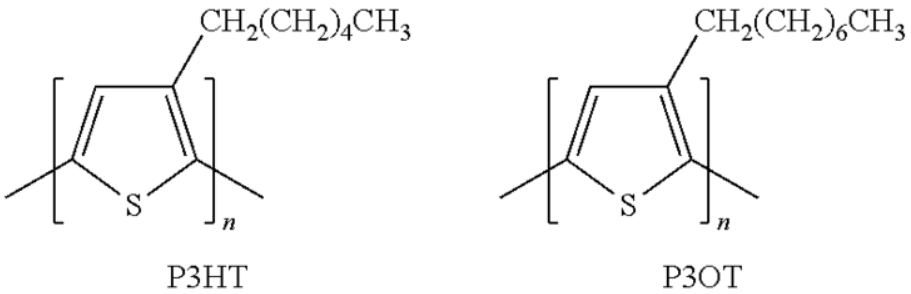


Figura 9. Estrutura química do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e o poli(3-octiltiofeno) (P3OT).

2.4 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) possui diversas aplicações no ramo tecnológico, como: absorção da radiação UV; fotocatalisador; dispositivos eletrônicos; sensores; lasers de UV; armazenamento de hidrogênio; emissores de campo; diodos emissores de luz; camada antirrefletora em células solares de silício; transistores e células solares (MAYRINCK, 2014; MAIA, 2016).

O ZnO é semicondutor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. (JANOTTI, 2009). É um pó de coloração branca e com densidade igual a 5,6 g cm^{-3}, sua molécula possui hibridização sp3 e apresenta caráter anfótero (DIAS, 2006).

É um importante semicondutor da família II – VI, de *bandgap* de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica. Decompõe-se a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K, apresenta atividade óptica, elétrica, físicas e mecânicas (WANG, 1987; MAIA, 2016)

Em condições ambiente a fase termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita (Figura 10).

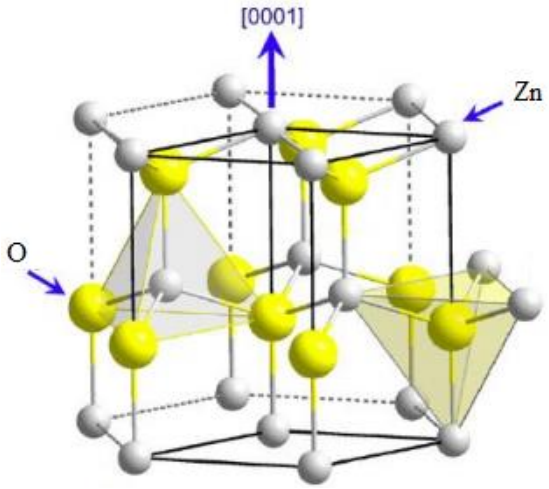


Figura 10. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO (MAYRINK, 2014).

Na estrutura de wurtzita, os átomos do mesmo tipo se encontram o suficientemente longe para compensar as repulsões. Assim, cada átomo de zinco se encontra rodeado por um tetraedro de quatro átomos de oxigênio e vice-versa. O óxido ainda pode cristalizar nas fases:

blenda de zinco, que só é estável quando se cresce formando estrutura cúbica e a sal de rocha, que se forma em altas pressões (JAGADISH, 2006).

O ZnO apresenta uma estrutura hexagonal de empacotamento denso dos ânions, que apresenta parâmetros de rede: a=b= 0,3253 nm e c = 0,5213 nm, referente ao ZnO que tem uma célula unitária com dois parâmetros de retículo cristalino *a* e *c* na proporção de *c/a* = 1,633 (em uma estrutura ideal de wurtzita), pertence ao grupo de espaço na notação Schoenflis C_{6V}^4, e $P6_3mc$ na notação de Hermann-Mauguin (MORKOÇ, 2009, MAIA 2016).

A diferença de eletronegatividades entre o zinco (1,6) e o oxigênio (3,5) produz um alto grau de ionicidade na sua ligação (MUÑOZ, 2013). A estrutura é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c, com superfícies polares com cargas iguais e opostas de +0001 para Zn^{2+} e -0001 para O^{2-} (GAO, 2004), conforme apresentado na Figura 10, na qual metade dos sítios tetraédricos é ocupada por íons zinco. Todos os sítios intersticiais octaédricos estão vazios e, portanto, ZnO pode acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos (SCHMIDT-MENDE, 2007).

É um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área específica e estrutural (CHIANG, 2011). As propriedades físicas e químicas de nanoestruturas do ZnO podem ser alteradas ao se alterarem as características morfológicas e microestruturais tais como forma, tamanho, orientação e cristalinidade dos materiais sintetizados. Portanto, do ponto de vista dos estudos fundamentais e aplicações práticas, o desenvolvimento de um método de síntese de partículas de ZnO com formato controlado ainda é um verdadeiro desafio. Vários métodos, incluindo a evaporação térmica, deposição de vapor químico, eletrodeposição, métodos hidrotermais, sol-gel, condensação, vaporização, microemulsão, decomposição térmica e precipitação têm sido relatados para a preparação de nanoestruturas de ZnO com diferentes características morfológicas (JAGANNATHA, 2011, LI, 2010; RAUTIO, 2009; YUXIN, 2008).

2.4.1 Síntese de ZnO via coprecipitação

Na coprecipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é por meio de reações químicas (redução química, fotorredução, oxidação e hidrólise). A precipitação também pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com a solubilidade, condições de tempo de reação, agitação e velocidade de adição dos reagentes, concentração e temperatura da síntese (MANZOOR, 2009).

O termo coprecipitação se refere às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos e envolvem uma série de etapas em que múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente, o intervalo de tempo em que os processos de precipitação ocorrem, pode variar de alguns segundos a dias, meses ou anos. Quando o produto contém apenas um ou dois elementos, estas reações são relativamente mais simples (CUSHING, 2004; MUÑOZ, 2013).

Os processos de precipitação iniciam-se com a formação de espaços químicos insolúveis que se associam para dar origem aos embriões (associação pouco estável) e numerosos cristalitos pequenos que atingem um tamanho crítico se formam produzindo os núcleos (nucleação). Este processo de formação de núcleos denomina-se nucleação homogênea. Outro processo de nucleação pode ocorrer sobre impurezas (ou sementes) e é chamado de nucleação heterogênea (Figura 11) (WALTON, 1979).

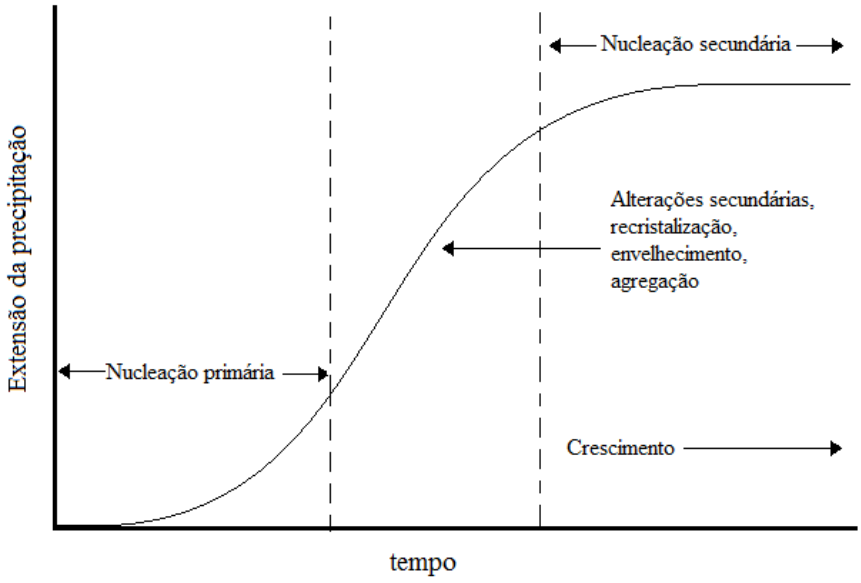


Figura 11. Representação das etapas envolvidas no processo de precipitação (MUÑOZ, 2013).

A nucleação é um processo relacionado com o "nascimento" de cristais no seio da solução, de modo que conhecendo os processos físico-químicos que ocorrem no sistema seria possível controlar o número, tamanho e morfologia dos cristais precipitados. A nucleação pode ser dividida em nucleação primária e secundária. Na nucleação primária, a formação da nova fase não é influenciada pela presença de fase sólida. Por outro lado, se a formação das partículas em soluções sobressaturadas é induzida pela presença de uma fase sólida, o processo denomina-se nucleação secundária (MUÑOZ, 2013; RODRÍGUEZ-PAES, 1999).

Na nucleação primária deve predominar a nucleação homogênea, em que a formação de partículas não envolve a presença de fase sólida e na nucleação secundária é mais importante a nucleação heterogênea no qual a formação de novas partículas é catalisada pela presença de fase sólida (sementes). As estruturas secundárias, geradas ao finalizar o processo de precipitação, podem-se formar por meio da aglomeração das partículas primárias. O fenômeno de agregação é muito frequente e por isto em ocasiões é muito difícil distinguir entre partículas crescidas a partir de um núcleo cristalino (monocristal) e as obtidas por coagulação ou floculação de cristalitos. Se a agregação ocorre, então se obtém morfologias secundárias tipo esponja. Se os agregados estão constituídos por cristalitos as morfologias formadas podem ser do tipo mosaico e se é por recristalização, o agregado adquire a aparência de cristal homogêneo (MUÑOZ, 2013; RODRÍGUEZ-PAES, 1999).

Estes núcleos tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. Esta etapa de crescimento pode estar acompanhada pela formação de novos núcleos e por processos secundários o que ocasiona a conformação de cristais diferentes tamanhos, morfologias e as propriedades dos cristais (CUSHING, 2004). Então, as propriedades do precipitado final estarão determinadas pela velocidade das diferentes etapas individuais que dependem das condições experimentais tais como a concentração inicial dos reagentes, pH, intensidade ou força iônica, aditivos empregados, temperatura, solvente etc. (MAYRINCK, 2014; MUÑOZ, 2013).

Nanoesferas de ZnO com elevada porosidade têm sido obtidas pelo método de precipitação utilizando solução aquosa de hexametilenotetramina, $(CH_2)_6N_4$, nitrato de zinco, Zn $(NO_3)_2$ e citrato de sódio, $Na_3C_6H_5O_7$, como surfactante (FAN, 2011). O aquecimento da solução a 95 °C promove hidrólise do $(CH_2)_6N_4$, liberando OH^- na solução, de modo que esferas de $Zn(OH)_2$ possam ser formadas pela precipitação homogênea, de acordo com a Reação 5.

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Zn(OH)_{2\,(s)} \qquad \textbf{Reação 5}$$

Conforme a reação prossegue, a precipitação sofre competição e ocorre de dois modos, resultando em Zn^{2+} e OH^-, como representado na Reação 6 ou formando esferas de ZnO, conforme Reação 7.

$$Zn(OH)_{2\,(s)} \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad \textbf{Reação 6}$$

$$Zn(OH)_{2\,(s)} \rightarrow H_2O_{(l)} + ZnO_{(s)} \qquad \textbf{Reação 7}$$

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

Com a progressiva disseminação de sistemas fotovoltaicos, nos últimos anos, tornou-se cada vez mais importante a correta caracterização da célula fotovoltaica. Algumas técnicas de caracterização permitem avaliar a qualidade de alguns dos constituintes da célula, sendo que o objetivo final de uma célula solar é produção de eletricidade. Uma célula solar se assemelha a um caso particular de um díodo, um dispositivo elétrico que favorece a corrente a fluir numa direção, mas não no sentido oposto. Um díodo tem uma determinada característica que mostra a relação entre tensão aplicada e corrente produzida (RODRÍGUEZ, 2011).

Assim é essencial caracterizar o desempenho de uma célula solar e para tal tarefa utiliza-se a curva tensão-corrente (I x V ou J x V), esta relação é conhecida como curva J-V do diodo e é pela expressa função J = J (V) (NELSON, 2003) em que, J = densidade da corrente elétrica que atravessa o dispositivo; V = potencial aplicado externamente.

A partir da análise da curva J-V são obtidas as principais características elétricas de uma célula, especialmente a potência máxima que a célula é capaz de produzir a uma determinada carga. A curva representa os valores da corrente de saída de um conversor fotovoltaico, em função da tensão, para condições preestabelecidas de temperatura e radiação. A análise desta curva é de fundamental importância na caracterização de uma célula fotovoltaica, pois a partir dela é possível obter os principais parâmetros que determinam sua qualidade e desempenho (RODRÍGUEZ, 2011).

Os parâmetros que caracterizam a célula são:

- Potencial de circuito aberto (V_{oc});
- Corrente de curto circuito (J_{sc});
- Fator de preenchimento (*fill factor*, FF);
- Eficiência de conversão de energia (η).

A Figura 12 apresenta a curva tensão-corrente típica de uma célula solar com indicação da corrente de curto-circuito (J_{sc}), da tensão de circuito aberto (V_{oc}) e do ponto de potência máxima ($P_{máx}$). A convenção de que a corrente produzida pela célula tem valor positivo é comum em células fotovoltaicas (CARNEIRO, 2010).

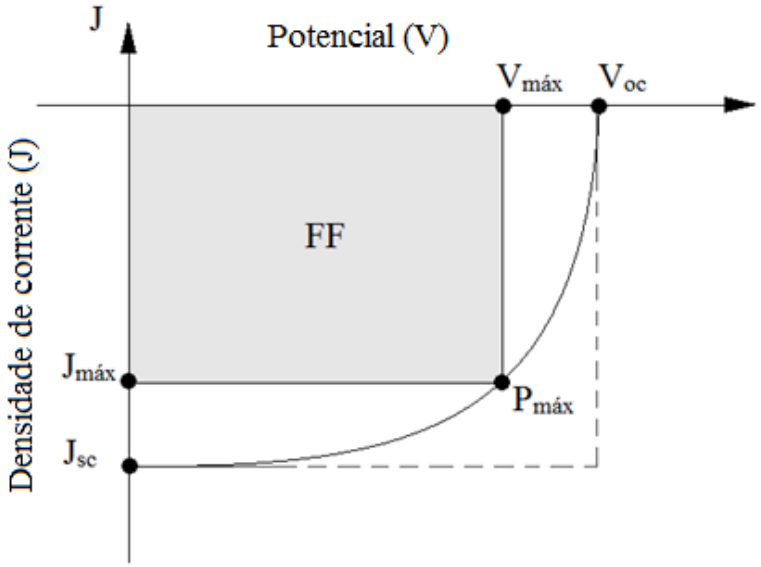


Figura 12. Representação esquemática da curva J-V para células solares (Adaptado de MUÑOZ, 2013).

Quando a corrente que flui aos terminais da célula é nula o valor registrado de tensão é designado por potencial de circuito aberto e a tensão neste caso é o valor máximo de potencial gerado pelo sistema, como se pode observar na curva tensão-corrente representada na Figura 12. Quando a tensão aplicada aos terminais da célula é nula a corrente produzida pela célula atinge o seu máximo (NELSON, 2003).

A corrente de curto-circuito está associada ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores. Essa corrente é dependente da morfologia da interface doador/receptor, já que a morfologia pode maximizar a área de contato/interface entre os materiais, maximizando a separação das cargas, além de ser necessária a formação de uma rede de percolação que permita um transporte eficiente dos elétrons e buracos até os eletrodos. Os materiais utilizados como transportadores de elétrons e buracos devem apresentar elevados valores de mobilidade de cargas e elevada pureza, para minimizar as perdas por recombinação das cargas em armadilhas (*traps*) (GREG, 2001).

Numa célula ideal não existiria perda de corrente pelo aumento da tensão aplicada até se atingir a tensão de circuito aberto, a corrente produzida seria sempre a de curto-circuito. Assim, a potência máxima produzida numa célula ideal ($P_{máx}$) seria independente da tensão aplicada, sendo sempre a multiplicação da corrente de curto-circuito pela tensão de circuito aberto. No entanto, numa célula real isto não acontece, existe uma quebra na corrente produzida quando se aumenta a tensão aplicada. Isto conduz a que exista um ponto em que a potência produzida pela célula é máxima ($P_{máx}$). A potência máxima, produzida pelo dispositivo é

alcançada quando a resistência externa se iguala a resistência interna da célula solar, ou seja, o produto J x V é máximo. A este ponto corresponde um valor de tensão ($V_{máx}$) e um valor de corrente ($J_{máx}$) que multiplicados permitem obter a potência máxima real da célula. A potência máxima gerada será sempre inferior ao produto J_{sc} x V_{oc}, justamente porque essas condições de corrente e potencial máximos não podem ser satisfeitas simultaneamente (TAVASHI, 2009).

Outro parâmetro que caracteriza o dispositivo é o fator de preenchimento (*fill factor*, FF), que corresponde à relação entre a potência máxima gerada e a potência teórica, sendo esta última obtida pelo produto entre J_{sc} e V_{oc}. O FF define-se como a razão entre a potência máxima ideal e a potência máxima real da célula (Equação 2). Em um dispositivo ideal, FF = 1, $P_{máx}$ seria igual ao produto V_{oc} x J_{sc}, dado pela área do maior retângulo na Figura 12, e a curva J-V apresentaria uma forma mais retangular. No dispositivo real, FF <1, pois existem perdas causadas por inúmeros fatores, como a recombinação e resistência nos contatos (FREITAS, 2009).

$$FF = \frac{J_{máx} x\, V_{máx}}{V_{oc}\, x\, J_{sc}} \qquad \textbf{Equação 2}$$

Quando se une aos eixos o ponto de potência máxima ideal obtém-se um retângulo (linha tracejada), fazendo o mesmo para o ponto de potência máxima real obtém-se um segundo retângulo com uma área menor que o primeiro. Na Figura 12 encontram-se representados estes dois retângulos. A razão entre a área destes dois retângulos é o fator de preenchimento (FF) (TAVASHI, 2009).

O parâmetro mais importante na caracterização de uma célula solar é a sua eficiência (η) (Equação 3).

.

$$\eta\,(\%) = \left(\frac{J_{sc}\, x\, V_{oc}\, x\, FF}{I_o}\right) x\, 100 \qquad \textbf{Equação 3}$$

Em que I_o é o fluxo de fótons irradiados, I_o = 100 mW cm^{-2}.

De acordo com a Equação 3, a eficiência é determinada pela razão entre potência produzida pela célula e a potência que incide sobre esta (I_o). A potência produzida pela célula é a multiplicação do fator de preenchimento, com potencial de circuito aberto e com corrente de curto-circuito (JENNINGS, 2008).

Em uma investigação em células solares busca-se o aumento da eficiência, fato este que passa pelo aumento do fator de preenchimento, da tensão de circuito aberto e da corrente de curto-circuito. Assim, a principal finalidade deste trabalho foi estudar células solares fotovoltaicas híbridas compostas pela interface ZnO/P3HT e ZnO/P3OT e o objetivo geral e específicos são apresentados no próximo item desta tese.

É importante destacar que:

> "Se todo o potencial de geração de energia solar nas residências e comércios brasileiros fosse aproveitado com sistemas fotovoltaicos, o país produziria 283,5 milhões de MWh por ano, quantidade suficiente para abastecer mais de duas vezes o atual consumo doméstico de eletricidade no país, que hoje é de 124,8 milhões de MWh por ano" (relatório do Greenpeace em 2015 sobre o uso da energia solar).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar sistemas fotovoltaicos híbridos de óxido de zinco e poli(3-alquiltiofenos).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Verificar a influência dos parâmetros de síntese na estrutura e morfologia do ZnO;
2. Verificar a influência da morfologia nos parâmetros do processo de adsorção dos polímeros P3HT e P3OT na camada do ZnO
3. Caracterizar as células solares híbridas de P3AT/ZnO;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As partículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação (KASHYOUT, 2005), por meio da mistura de uma solução aquosa de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ e uma solução de trietanolamina (TEA) 0,1 mol L^{-1}, A mistura foi realizada em Erlenmeyer de 125 mL fechado para evitar o processo de evaporação.

A solução foi deixada em repouso em temperatura e tempo da reação de acordo com o delineamento experimental aplicado. O pó obtido foi centrifugado na velocidade de 4500 rpm e seco em estufa a 100 °C. As etapas que descrevem a síntese de ZnO foram apresentadas nas Reações 5, 6 e 7.

4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para aperfeiçoar as condições de controle de tamanho de partícula do ZnO foi utilizado o delineamento fatorial incompleto Box-Behnken (3^3). Cada variável independente (X_1, X_2 e X_3) foi transformada respectivamente em variável codificada (x_1, x_2 e x_3). Foram realizados 13 experimentos entre estes o ponto central que foi repetido cinco vezes resultando um total de 18 experimentos. As variáveis independentes, concentração de $Zn(NO_3)_2$ (X_1), temperatura da reação (X_2) e tempo de reação (X_3) foram analisadas em três níveis equidistantes de variação e codificadas com -1, 0 e +1 (Tabela 1), sendo que o tamanho médio das partículas de ZnO foi escolhido como variável de resposta (Y).

Tabela 1. Variáveis e níveis de variação do delineamento experimental.

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	1
$X_1 = [Zn(NO_3)_2]$ (mol L^{-1})	0,05	0,10	0,15
X_2 = Temperatura (°C)	60	80	100
X_3 = tempo de reação (h)	8	16	24

O modelo utilizado está descrito na Equação 4.

$$Y = Q_0 + \sum_{i=1}^{k} Q_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j>i}^{k} Q_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} Q_{ii} x_i^2 + \varepsilon \qquad \textbf{Equação 4}$$

4.3 MEDIDAS DE ESPALHAMENTO DE LUZ

Foram realizadas medidas de espalhamento de luz para o tamanho médio das partículas de ZnO e a o índice de polidispersão, por meio do equipamento 90PLUS Particle Size Analizer, Bookhaven, com temperatura de 25 ºC, sendo a água o meio da suspensão, com viscosidade de 0,890 cP, ângulo da luz de 90 º e comprimento de onda no valor de 659 nm.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO

4.4.1 Difração de raios X (DRX)

A Difração de raios X foi obtida pelo equipamento DRX D2 Phaser da Bruker, com radiação CuKα de 1,54 Å em 30 kV, 10 mA e velocidade de varredura de 0,5° s^{-1} e detector LynxEye. Foi utilizada a Equação de Scherrer para calcular o tamanho médio do cristalito (Equação 5).

$$d = \frac{K\gamma}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{Equação 5}$$

d = tamanho do cristalito (nm);
K = constante relacionada ao formato da partícula (0,94);
λ = comprimento de onda da radiação (1,54 Å);
β = largura na altura da metade do pico de difração;
θ = ângulo de difração.

4.4.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi obtido por meio de um Espectrômetro Raman portátil Advantage 532® da DeltaNu, excitado em 532 nm com resolução de 8 cm^{-1} e utilizado o software NuSpec da DeltaNu.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas pelo MEV VEGA3 da TESCAN com detector SE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm.

4.4.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Foram realizadas medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as amostras de óxido de zinco em um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier, marca Shimadzu modelo IR PRESTIGE-21, faixa espectral de 7800 cm^{-1} até 350 cm^{-1}.

4.4.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível por refletância para as amostras dos filmes de ZnO foram realizadas em um espectrofotômetro ultravioleta-visível da Shimadzu, modelo UV-2600 com faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm.

O coeficiente de absorção α foi determinado pela Equação 6, a partir do resultado de medidas de absorbância (A) e espessura L dos filmes e o *bandgap* do material foi estimado pela Equação 7 do método Tauc (TRINDADE, 2015).

$$\alpha = \frac{2{,}303\ A}{L} \qquad \textbf{Equação 6}$$

$$(\alpha h\nu) = B\ (h\nu - E_g)^y \qquad \textbf{Equação 7}$$

α = o coeficiente de absorção;
B = constante;
h = constante de Planck = 4,4 x 10^{-15} eV s;
ν = frequência de radiação incidente;
E_g = *bandgap* (Energia de *gap*) eV;
y = constante relativa à transição do semicondutor.

4.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS P3ATs

As soluções poliméricas foram preparadas nas concentrações de 25 a 100 mg L^{-1}, utilizando tolueno como solvente. As medidas das concentrações foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis, VIS -320G, Gehaka, em 420 nm, em temperatura de 25 °C, com a finalidade de encontrar o mecanismo cinético e a capacidade máxima de adsorção dos P3ATs nas morfologias diferentes de ZnO. O tempo de equilíbrio do processo de adsorção foi determinado pela relação da quantidade de polímero adsorvido versus o tempo em estudos preliminares.

Para cada polímero foi construída uma curva de calibração (Figura 13). Os valores das absorvâncias das soluções foram usados para os cálculos das concentrações das soluções e das quantidades de polímeros adsorvidas no ZnO.

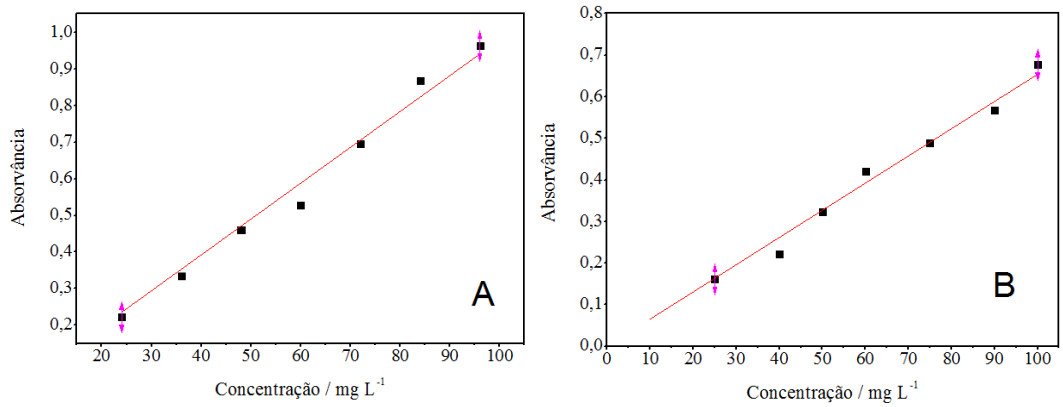


Figura 13. Curvas de calibração para os polímeros P3HT (A) e P3OT (B).

A capacidade de adsorção no equilíbrio do P3HT e do P3OT, q_e (mg g^{-1}), em ZnO foi calculada usando a Equação 8 (FIL, 2014).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)\,V}{m} \qquad \textbf{Equação 8}$$

C_o = concentração inicial em solução (mg L^{-1});
C_e = concentração medida após o tempo de equilíbrio em solução (mg L^{-1});
m = massa de ZnO (g);
V = volume da solução (L).

4.5.1 Cinética da adsorção

Os modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador dos processos de adsorção. Os empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Quando o mecanismo do processo de adsorção definitivo não pode ser obtido por esses dois modelos, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado (FIL, 2014; SAMADI, 2015; TING, 2016). Na Tabela 2 são apresentados os modelos cinéticos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e da difusão intrapartícula de Weber e Morris (W-M).

Tabela 2. Modelos cinéticos aplicados.

Modelos cinéticos	Equação	
Pseudo primeira ordem (XIAO, 2013; SALEH, 2015)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	**(9)**
Pseudo segunda ordem (XIAO, 2013; SALEH, 2015)	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \frac{1}{q_e} t$	**(10)**
Dif. intrapartícula W-M (MAO, 2011; SAMADI, 2015)	$q_{t=} k_d t^{1/2} + C$	**(11)**

k_1 = constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1});
k_2 = constante de velocidade pseudossegunda ordem (g $mg^{-1}min^{-1}$);
k_d = constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg g^{-1} $min^{-0,5}$);
q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});
q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});
C = constante relacionada à espessura do filme;
t = tempo (min).

4.5.2 Isotermas de adsorção

O processo de adsorção do polímero nos filmes de óxido de zinco em diferentes morfologias pode ser estudado usando os modelos de isotermas de adsorção, estes descrevem o equilíbrio requerido para que a molécula se adsorva em determinada superfície, relacionando a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente (FIL, 2014).

Na Tabela 3 são apresentadas as Equações 12 – 16, dos modelos de isotermas aplicados.

Tabela 3. Equações dos modelos de isotermas aplicados.

Modelo de Isoterma	Equação	Equação linear	
Langmuir (1918)	$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_e}{q_m}$	**(12)**
Freundlich (1906)	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	**(13)**
Temkin (1941)	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_t + \frac{RT}{b} \ln C_e$	**(14)**
Elovich (1962)	$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	**(15)**
D-R (1947)	$q_e = q_m \exp_e^{-(K_{dr}\varepsilon^2)}$	$\ln q_e = \ln q_m - K_{dr} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2$	**(16)**

K_l = constante de Langmuir (L mg^{-1});
K_f = constante de Freundlich ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1});
K_t = constante de Temkin (L mg^{-1});
K_e = constante de Elovich (L mg^{-1});
K_{dr} = constante de D-R, associada à energia média de adsorção U (kJ mol^{-1});
q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
n = constante indicativa da intensidade da adsorção;
R = 8,314 kJ mol^{-1} K^{-1};
T = temperatura (K);
b = constante em relação ao calor de sorção (kJ mol^{-1});
$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ = potencial de Polianyi;

A capacidade máxima de adsorção (q_m) para o modelo de Freundlich foi calculada utilizando a Equação 17 (FIL, 2014).

$$q_m = C_o^{1/n} K_f \qquad \textbf{Equação 17}$$

Para o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 16), a constante energia média de sorção (U) foi calculada por meio da Equação 18 (FÁVERE, 2010).

$$U = \frac{1}{\sqrt{2K_{dr}}} \qquad \textbf{Equação 18}$$

4.6 CÉLULA SOLAR

4.6.1 Preparação do filme de ZnO

Para a deposição dos filmes das partículas de ZnO (eletrodo de trabalho), foram preparadas pastas com 3 g de ZnO, 0,1 mL de Triton X-100 (VETEC), 0,1 mL acetilacetona (VECTEC) 99,5% e 4 mL H_2O ultrapura Milli-Q. Para primeira etapa da preparação realizou-se a mistura de 3 g de ZnO, acetilacetona e 1 mL de H_2O ultrapura Milli-Q sob maceração constante por 40 min. Em uma segunda etapa foram acrescentados o Triton X-100 e os 3 mL de H_2O restantes e a pasta foi mantida sob suave maceração por 10 min até completa homogeneização (PARUSSOLO, 2012; MAIA, 2016).

4.6.2 Limpeza do substrato

O substrato condutor FTO (*fluor tin oxide*; 12,5 mm x 25mm), foi colocado em solução de acetona (P.A), álcool etílico (P.A) e água destilada em banho ultrassônico por 10 min. A presença de sujidade nos substratos tem potencial para diminuir a reprodutibilidade dos resultados e por esse motivo todos os substratos passam por um processo de limpeza, a fim de remover eventuais contaminantes.

4.6.3 Eletrodo de Trabalho – Deposição dos filmes

Com auxílio de uma seringa, a deposição foi realizada sobre vidro condutor FTO pelo método de *spincoating* adaptado (Figura 14), utilizando um eletrodo de disco rotatório invertido, com velocidade de 3000 rpm.

Figura 14. Eletrodo de disco rotatório invertido usado para deposição dos filmes pelo método de *spincoating* adaptado.

A técnica de *spincoating* consistiu em aplicar uniformemente camadas finas de ZnO em FTO. Durante o processo, foi depositado 0,2 mL da pasta contendo o ZnO sobre o substrato e este foi levado a rotação de 3000 rpm por 30 s de forma a distribuir uniformemente a camada depositada por força centrífuga (Figura 15). No processo de rotação o fluido atingiu as bordas do substrato e conseguiu-se a espessura de camada desejada. Após a deposição o filme foi levado a temperatura de 450 ºC por 30 minutos para que todo o material orgânico fosse removido e restasse apenas o ZnO depositado no FTO.

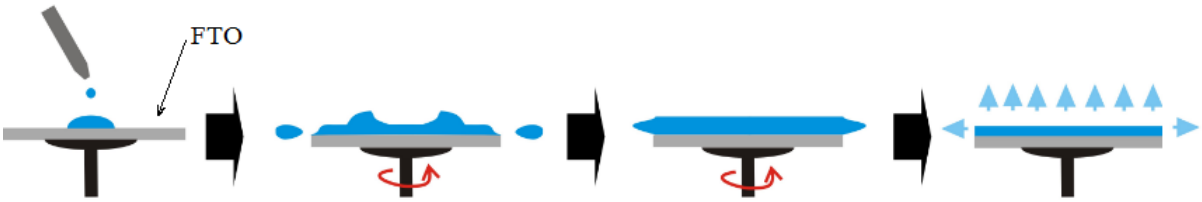


Figura 15. Método de *spincoating* para deposição da pasta de ZnO sobre o FTO (Adaptado de REICH, 2015).

4.6.4 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC)

As curvas TG/DSC para os filmes de ZnO, foram obtidas em um módulo termogravimétrico Perkin Elmer STA 6000, utilizando-se razão de aquecimento de 10 °C min^{-1}, sob atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio, com vazão de gás da ordem de 20 mL min^{-1}. As massas de amostra foram da ordem de 30 ± 0,5 mg. A faixa de temperatura utilizada foi entre 50 ºC e 600 °C.

4.6.5 Sensibilização dos filmes de óxido de zinco

Como sensibilizador (portador de elétrons) da célula solar foram utilizados os polímeros poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) e poli (3-octiltiofeno) (P3OT) (CERVANTES, 2012). Os polímeros condutores foram cedidos pelo Laboratório de Espectroscopia da UEL (LabSPEC). As soluções dos polímeros foram preparadas utilizando tolueno como solvente conforme Machado (2011). Os filmes de ZnO foram colocados em imersão nas soluções poliméricas de acordo com o tempo de equilíbrio determinado no estudo do processo de adsorção.

4.6.6 Contra eletrodo de Platina

Para produção do contra eletrodo de Pt, foi preparada uma solução de K_2PtCl_6 8 mmol L^{-1} em HCl 0,1 mol L^{-1}. O FTO previamente limpo conforme citado anteriormente, foi utilizado para a fabricação do contra eletrodo. A platina foi eletrodepositada por voltametria cíclica em cinco ciclos com intervalo de potencial de -0,5 a 0,5 V e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}.

4.6.7 Eletrólito iodeto/triiodeto

O eletrólito foi preparado com par redox iodeto/triiodeto (I^-/I_3^-), que consiste em uma solução de etileno glicol com a mistura de iodeto de lítio (LiI) 0,5 mol L^{-1} com iodo resublimado (I_2) 0,05 mol L^{-1} (CORREIA, 2014).

4.6.8 Montagem da célula solar

A célula solar foi montada utilizando-se do eletrodo de trabalho (FTO/ZnO,P3AT) e do contra eletrodo de Pt (Pt/FTO). No eletrodo de trabalho foi colado um selante com espessura média de 50 μm e furo com área de 0,2 cm^2, posterior ao selante foi adicionada uma gota do eletrólito (I^-/I_3^-) no furo com o auxílio de uma seringa e para fechar a célula o contra eletrodo foi posicionado em forma de "sanduiche" (Figura 16).

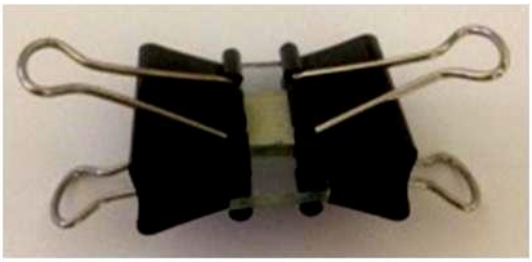


Figura 16. Célula solar montada.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS CÉLULAS SOLARES

A célula solar constituída pelo eletrodo de trabalho (FTO/ZnO, P3AT) e contra eletrodo de Pt (FTO/Pt) pode ser representada pelo esquema da Figura 17. Sendo assim o diagrama proposto para a célula solar pode ser descrito representação esquemática da célula de acordo com a IUPAC: **FTO/ZnO,P3AT/ I^-,I_3^-/Pt/FTO.**

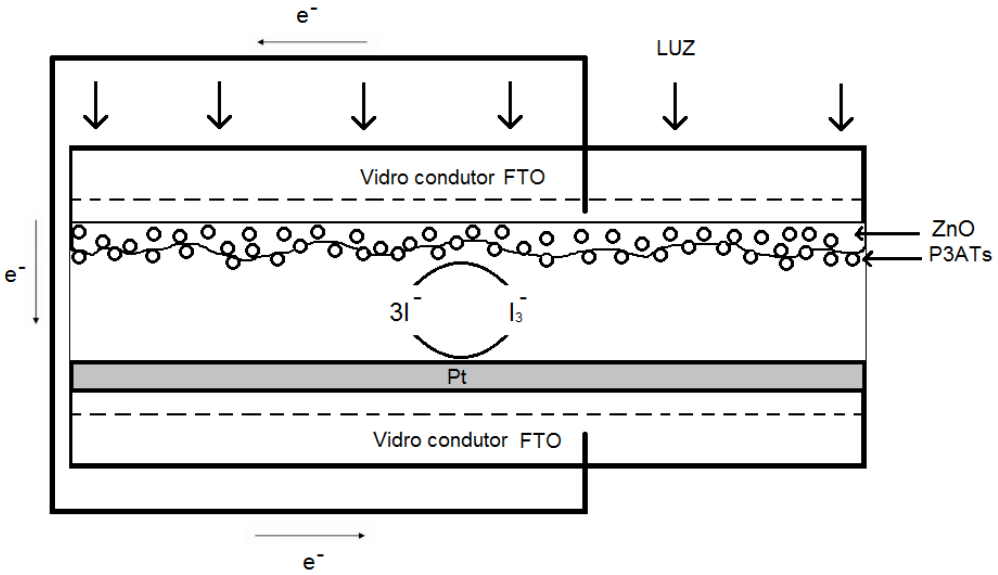


Figura 17. Representação esquemática da célula solar ZnO/P3AT.

4.7.1 Medidas de Fotocronoamperometria

As medidas de fotocronoamperometria foram realizadas em um potenciostato Zahner modelo Zennium Eletrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmbH- simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm. A luz foi ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s, em uma área da célula de 0,2 cm^2.

4.7.2 Potencial de circuito aberto (V_{oc})

O potencial de circuito aberto foi alcançado quando o V_{oc} se manteve em um valor com variação de ± 5 mV.

4.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de EIE foram realizadas em um potenciostato Zahner modelo Zennium Eletrochemical Workstation, acoplado ao XPot e LOT Oriel – Quantum Design GmbH- simulador solar, com lâmpada de Xenon e diâmetro do feixe de 25 mm. As medidas foram realizadas sob iluminação de 100 mW cm^{-2}, com frequência de 10 kHz a 0,01 Hz, em uma área da célula de 0,2 cm^2. O potencial de perturbação aplicado foi de ±10 mV em relação ao V_{oc}.

4.7.4 Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc})

Os valores de C_{dc} foram determinados com os dados da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e frequências de relaxação (*f*) obtida nos diagramas de Nyquist (BENTO, 2013). A R_{tc} representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de transferência de carga, a C_{dc} (Equação 19) representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica (CARVALHO, 2006).

$$C = \frac{1}{2}\pi f R_{tc} \qquad \textbf{Equação 19}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

5.1.1 Delineamento Experimental

Para um maior controle e otimização do processo de produção das partículas de ZnO foram estudadas as variáveis concentração de $Zn(NO_3)_2$, temperatura da reação e tempo de duração da reação até o processo de centrifugação e separação do precipitado. A Tabela 4 apresenta as variáveis independentes codificadas, os níveis de variação em valores originais e as respostas referentes ao tamanho médio de partículas de ZnO, expressas em valores médios de três repetições.

Tabela 4. Nível de variação, variáveis independentes codificadas (x), originais (X) e tamanho médio de partículas de ZnO (nm) (Y).

Experimentos	Variáveis codificadas			Tamanho médio de partículas de ZnO (nm) ± σ
	x_1	x_2	x_3	Y
1	-1	-1	0	637,3 ± 13
2	1	-1	0	2266,0 ± 25
3	-1	1	0	655,9 ± 8
4	1	1	0	654,1 ± 21
5	-1	0	-1	1321,8 ± 17
6	1	0	-1	1927,2 ± 36
7	-1	0	1	1070,7 ± 23
8	1	0	1	1937,1 ± 46
9	0	-1	-1	2347,0 ± 13
10	0	1	-1	1477,1 ± 14
11	0	-1	1	3382,1 ± 23
12	0	1	1	2187,8 ± 23
13	0	0	0	608,4 ± 11
14	0	0	0	544,5 ± 17
15	0	0	0	450,1 ± 13
16	0	0	0	600,4 ± 13
17	0	0	0	550,5 ± 21
18	0	0	0	460,1 ± 9

O modelo quadrático, contendo as variáveis independentes codificadas, foi representado pela Equação 20 em que os coeficientes de regressão foram obtidos pela

Equação 21 em que A é a matriz de delineamento contendo os termos lineares, quadráticos e de interação, e C é o vetor resposta.

$$Y = 535,67 + 387,34x_1 - 457,19x_2 + 188,07x_3 - 133,32x_1^2 + 650,98x_2^2 + 1161,85x_3^2 - 407,62x_1x_2 + 65,25x_1x_3^* - 81,10x_2x_3^* \quad \textbf{Equação 20}$$

* Não significativo em nível de 5%.

$$B = (A'A)^{-1} A'C \text{ (MAIA, 2016)} \quad \textbf{Equação 21}$$

A ANOVA foi apresentada na tabela 5.

Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para tamanho médio de partículas de ZnO (nm) usando o delineamento fatorial incompleto 3^3.

Fonte de variação	G.L.	Soma dos quadrados	Quadrado médio	$F_{calculado}$
Regressão	9	11680606,60	1297845,17	284,48*
Linear	3	3155383,64	1051794,54	230,55*
Quadrática	3	7817251,31	2605750,43	571,17*
Interação	3	707971,65	3893535,53	51,72*
Desvio	3	524246,48	174748,83	38,30*
Puro Erro	5	22810,57	4562,11	
Total	17			

* Significativo em nível de 5%.

Apesar de o desvio ser significativo conforme Tabela 5, a análise de variância ANOVA mostrou que o modelo proposto foi significativo em nível de 5 %. Como o F_{calc} foi superior ao F_{tab} pode-se dizer que o modelo apresentou uma regressão significativa, com os respectivos graus de liberdade. Barros Neto (2003), afirma que uma regressão pode ser significativa do ponto de vista do teste F, mas pode não servir para realizar previsões, uma vez que cobre uma faixa pequena da variação dos fatores estudados. O critério estabelecido por Box e Wetz (1973), citados por Barros Neto (2003), sugere que para uma regressão ser significativa não apenas estatisticamente, mas também para fins preditivos, o valor de F_{calc} para a regressão deve ser maior que o valor de F_{tab}, como mostrado na tabela ANOVA (Tabela 5) o valor de $F_{calc} = 284,48$ para a regressão foi significativo em nível de 5%, pois $F_{tab} = 4,47$, então $F_{calc} > F_{tab.}$ O valor do coeficiente total de determinação observado (R^2) foi de 95,74% e a porcentagem de variância explicada pelo modelo foi de 90,94%, enquanto somente 9,06% não foi explicada pelo modelo e que pode ser considerado adequado, pois de acordo com Bisht (2013) e Maia (2016), para se

obter um bom ajuste do modelo aos dados experimentais o valor do R^2 deve ser superior a 80%, portanto o valor do R^2 e $F_{calc} > F_{tab}$ mostraram que a equação obtida (Equação 20), pode ser utilizada para fins preditivos.

Na Figura 18 foram apresentados os valores observados versus os preditos pelo modelo do processo de produção das partículas de ZnO.

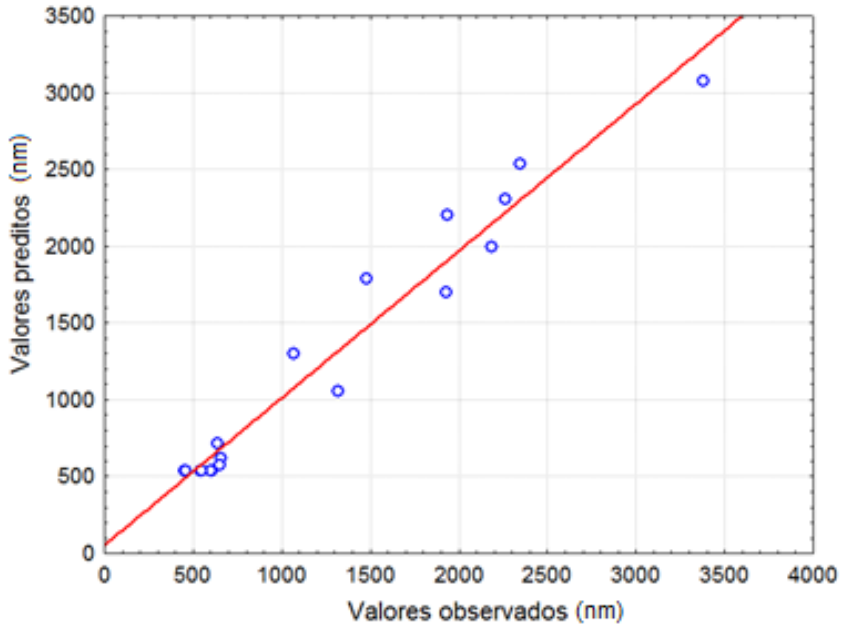


Figura 18. Valores preditos pelo modelo versus valores observados experimentalmente para a otimização do processo de produção de partículas de ZnO.

Foi possível observar na Figura 18 que alguns valores experimentais se mostraram afastados da linearidade prevista pelo modelo, justificando assim a falta de ajuste do modelo, que foi significativa conforme apresentado na Tabela 5, porém, o modelo pode ser utilizado levando em consideração o valor de R^2, da análise de variância da regressão e de todos os termos significativos da Equação 20.

Na Figura 19 foi apresentado o diagrama de Pareto para a otimização do processo de produção das partículas de ZnO, em que os valores a direita representam o teste da estatística t.

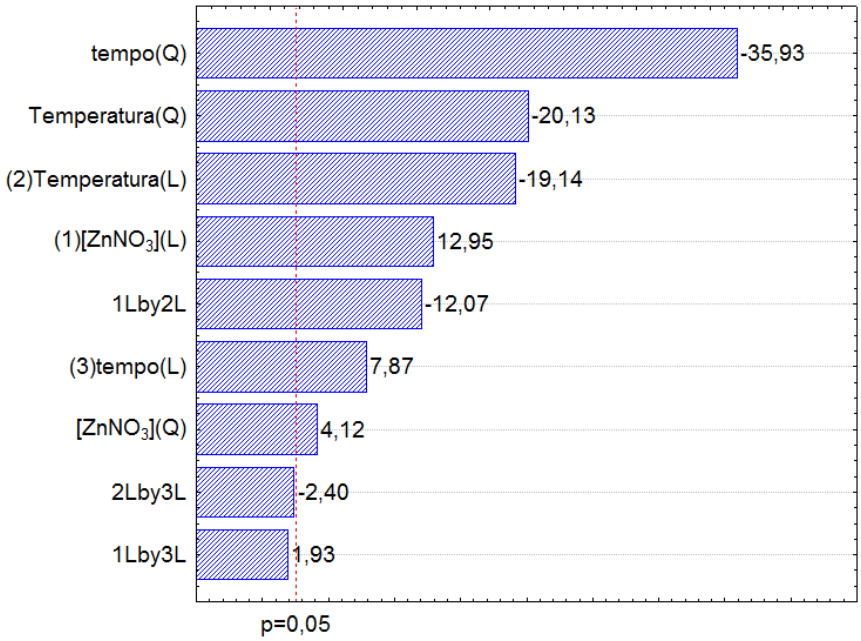


Figura 19. Diagrama de Pareto dos termos do modelo preditivo.

De acordo o diagrama de Pareto (Figura 19), verificou-se que para o processo estudado, somente os termos de interação x_2x_3 e x_1x_3 foram não significativos ($p > 0,05$) no modelo e fator x_3^2 foi o mais significativo com efeito de -35,93. Os três termos lineares: concentração de $Zn(NO_3)_2$, temperatura da reação e tempo de duração da reação foram significativos no modelo proposto, sendo que apresentaram valores de +12,95; -19,14 e +7,87 respectivamente, indicando que ao se elevar a concentração de $Zn(NO_3)_2$ e o tempo de duração da reação do nível inferior para o superior do planejamento pode ocorrer um aumento na variável resposta tamanho de partícula de ZnO.

A região de combinação binária entre as variáveis originais temperatura da reação (°C) e concentração de $Zn(NO_3)_2$ (g L^{-1}) pode ser observada por meio das curvas de nível da superfície de resposta apresentadas na Figura 20.

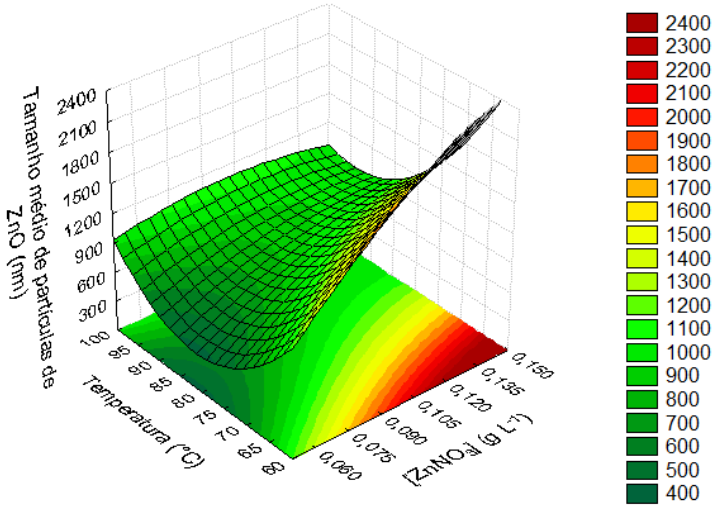


Figura 20. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável tempo em 20 h.

A Figura 20 obtida pelo software STATISTICA® mostrou as regiões de contorno da superfície de resposta para a variável dependente, tamanho médio de partículas de ZnO (nm), obtidas pelo modelo matemático, fixando-se a variável X_3 em 20h. Na superfície de resposta observou-se que a região com o menor valor de tamanho médio de partícula, situou-se próximo ao ponto central para a variável temperatura, com valores entre 70 e 90 ºC e a concentração de $Zn(NO_3)_2$ próxima do ponto inferior do planejamento.

Na Figura 21 foi apresentada a superfície de resposta para as variáveis originais tempo de reação (h) e concentração de $Zn(NO_3)_2$ (g L^{-1}), fixando-se a variável Temperatura em 80 °C. A superfície de resposta indicou que para um menor tamanho de partícula as varáveis X_1 e X_3 devem ser de 0,05 g L^{-1} e 16 h.

A superfície de resposta para as variáveis originais temperatura da reação (°C) e tempo de reação (h) pode ser observada na Figura 22. A Figura 22 mostrou as regiões de contorno da superfície de resposta, fixando-se a variável X_1 em 0,05 g L^{-1}. Com base na Figura 22 observou-se que a região em que se estabelece o menor valor de tamanho médio de partícula, situou-se próximo ao ponto central para as duas variáveis X_2 e X_3, fornecendo como resposta ótima estimada um valor próximo a 300 nm.

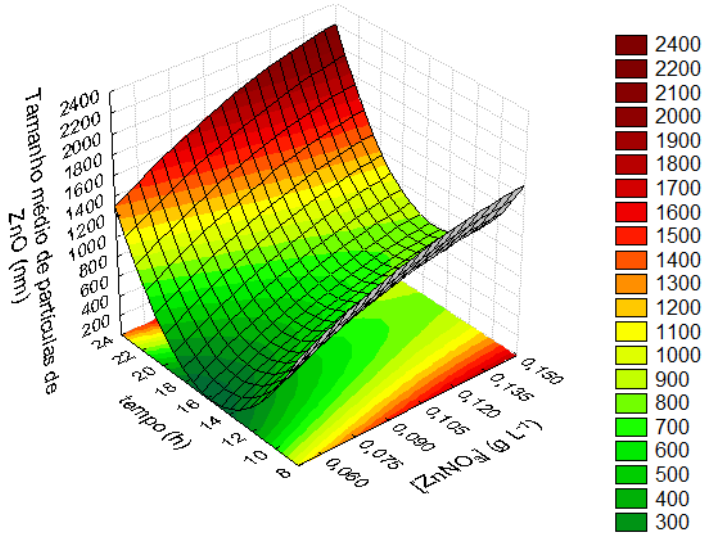


Figura 21. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável Temperatura em 80 °C.

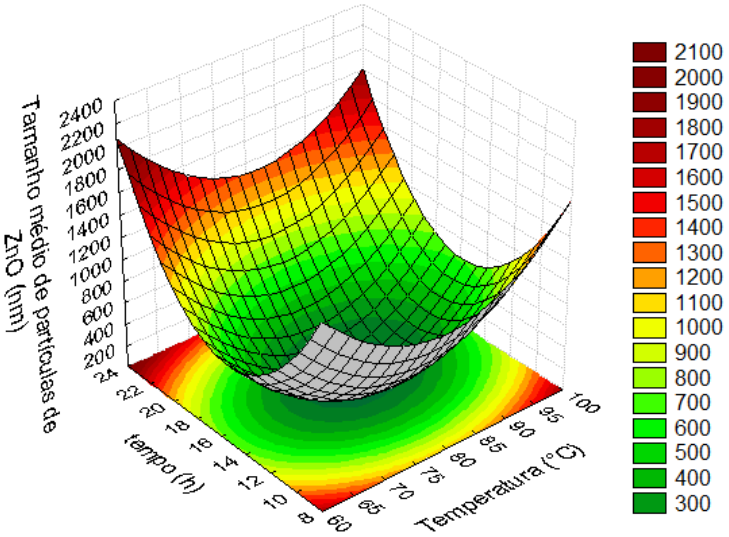


Figura 22. Superfície de resposta para o tamanho médio das partículas de ZnO (nm) fixando-se a variável $Zn(NO_3)_2$ em 0,05 g L^{-1}.

A Figura 23 corresponde que ao gráfico de otimização, a fim de minimizar a resposta do tamanho médio das partículas de ZnO (nm) e apresentar o resultado de cada variável envolvida no processo em que se observa o nível ótimo para cada uma.

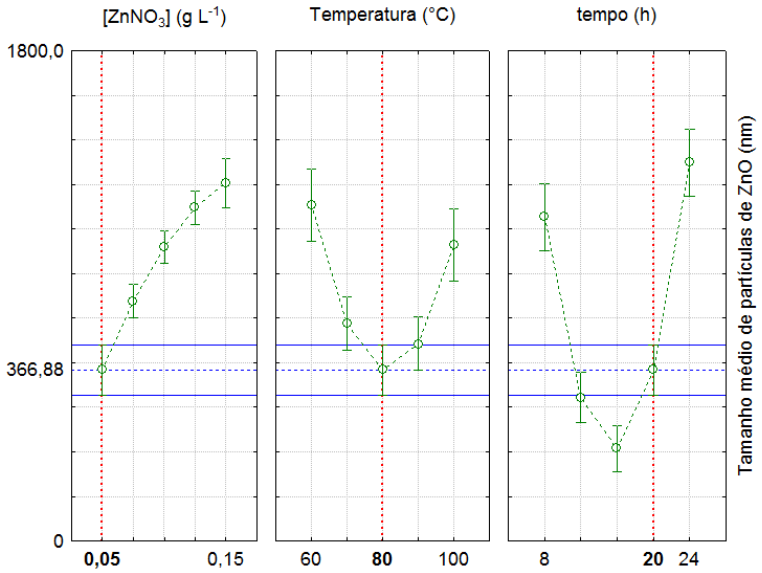


Figura 23. Condições ótimas para as variáveis estudadas no processo.

Na Figura 23 obteve-se a configuração de cada fator para a melhor resposta, em que a concentração para a otimização de $Zn(NO_3)_2$ foi de 0,05 mol L^{-1}, sendo este seu limite inferior do delineamento, para um tempo de 20 h e uma temperatura de 80 ºC, em que o valor ótimo minimizado pelo modelo foi de um tamanho de partícula de ZnO de 366,88 nm.

As condições otimizadas foram aplicadas para validar o modelo utilizado, sendo que foram realizadas em triplicata para: $Zn(NO_3)_2$ 0,05 mol L^{-1}, tempo de 20 h e temperatura de 80 ºC. O tamanho médio das repetições foi de 378,81 ± 32 nm, este valor se mostrou acima do esperado, porém foi aplicado o teste t que não apresentou diferença significativa em nível de 5%.

5.2 ESPALHAMENTO DINÂMICO DE LUZ

Todas as amostras obtidas no delineamento experimental apresentaram caráter monodisperso, sendo a amostra exp. 1 com a menor variação de tamanho das partículas de ZnO. O índice de polidispersão médio foi igual a 0,240, porém, as amostras apresentaram uma variação de tamanho com valores de 100 a 1600 nm. Quando se trabalha com partículas em escala nanométrica, independente da metodologia utilizada para a produção, o ideal é que todas as composições apresentem-se monodispersas, com índice de polidispersão igual ou inferior a 0,2 e com diâmetro médio de partícula de 300 nanômetros (SILVA, 2006). Portanto o valor do índice de polidispersão se encontrou adequado considerando a diferença não significativa para

o valor obtido. Apenas as amostras exp. 4 e 13 apresentaram valores médios próximos de 300 nm (Figura 24).

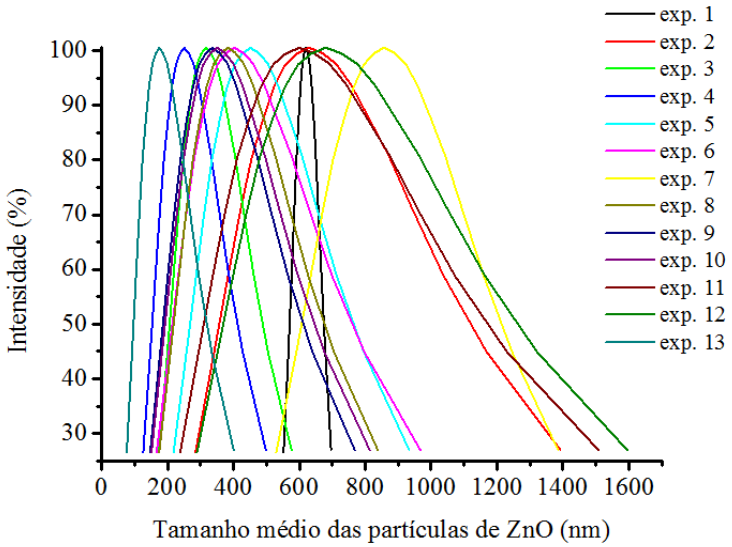


Figura 24. Tamanho médio de partículas por medidas de espalhamento de luz para o ZnO.

5.2.1 Fotocronoamperometria

Foram realizadas medidas de fotocronoamperometria para avaliar a densidade de corrente nas amostras de diferentes tamanhos. Os resultados das medidas de fotocronoamperometria para as amostras de diferentes tamanhos obtidos no delineamento experimental estão apresentados da Figura 25.

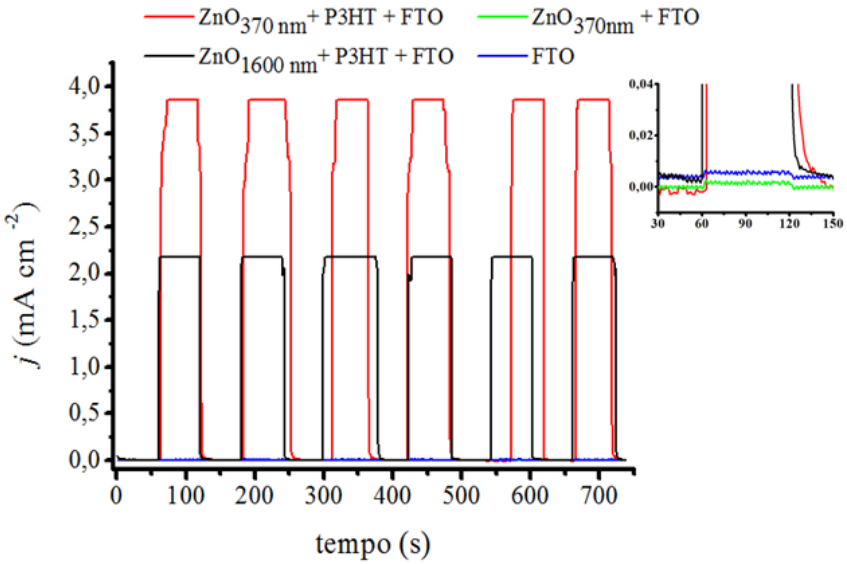


Figura 25. Medidas de fotocronoamperometria para as amostras sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s (Em destaque o aumento da escala).

Os resultados mostraram que a presença do polímero (P3HT) nos filmes de ZnO possibilitou a passagem de corrente elétrica e auxiliou o material a desenvolver suas propriedades fotovoltaicas na presença de luz. A fotoexcitação do polímero adsorvido levou a injeção de elétrons do P3HT no estado excitado para a banda de condução do ZnO. O polímero oxidado foi consecutivamente reduzido pelo iodeto (eletrólito), que regenerou o P3HT. O fluxo de elétrons injetados no ZnO seguiu até o FTO e chegou ao contra eletrodo (Pt). Na Pt a redução do triiodeto (eletrólito) fechou o circuito elétrico.

As amostras ZnO_{1600nm}/P3HT/FTO e ZnO_{370nm}/P3HT/FTO apresentaram valores de densidade de corrente de 2,15 e 3,86 mA cm^{-2} respectivamente, na presença de luz. Esse aumento do valor de j entre as duas amostras foi explicado pela diferença de tamanho das partículas de ZnO, pois segundo Yi (2005), Wang (2004) e Parussolo (2012), com menor tamanho da partícula novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas surgem, isto devido ao aumento da área específica das partículas, o que possibilitou uma maior quantidade do P3HT adsorvido no ZnO, fato este já mostrado por O'Regan e Grätzel (1991), em que uma célula solar de TiO_2, o rendimento aumentou em aproximadamente 8% em relação ao menor tamanho das partículas do semicondutor. As amostras ZnO_{370nm}/FTO e FTO, que não receberam o P3HT, não apresentaram mudanças significativas de comportamento elétrico na ausência ou presença de luz, isso foi decorrente da ausência do portador de elétrons (P3HT) o que impossibilitou o processo de transferência de carga elétrica.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE ZINCO

5.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) apresentada na Figura 26 foi realizada para investigar as fases presentes e o tamanho médio do cristalito da amostra obtida pelo aperfeiçoamento das variáveis do delineamento com as variáveis de síntese: $Zn(NO_3)_2$ 0,05 mol L^{-1}; tempo de 20 h e temperatura de 80 ºC.

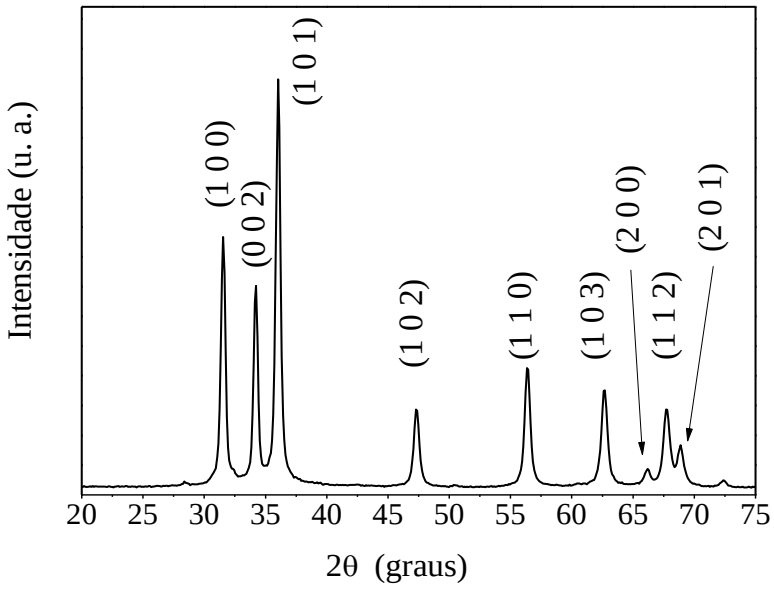


Figura 26. Difratograma de raios X para as partículas de ZnO.

Pelo resultado de DRX (Figura 26) foi possível afirmar a formação de partículas com fase cristalina wurtzita, com picos de difração intensos em 2θ: 31,55; 34,24; 36,03, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101), e picos em 2θ: 47,27; 56,33; 62,70; 66,20; 67,69 e 68,88, correspondendo respectivamente aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que representam a célula unitária no sistema hexagonal compacto característica do ZnO. Os parâmetros de rede obtidos na amostra foram de a = 3,242 e c = 5,195, que estão de acordo com Sabine (1969), que diz que a estrutura de wurtzita tem uma célula unitária com dois parâmetros de retículo cristalino a e c na proporção de c/a = 1,633 (em uma estrutura ideal de wurtzita) e pertencem ao grupo de espaço na notação Schoenflis C_{6V}^{4}, e $P6_3mc$ na notação de Hermann-Mauguin. Esta afirmação bem como a catalogação dos picos com dos índices de Müller foram feitos por meio de comparação com a ficha cristalográfica PDF 01-075-0576 do software EVA®, referente ao ZnO puro.

Utilizando-se da Equação de Scherrer (Equação 5), foi calculado o tamanho do cristalito que possui tamanho médio de 19,95 ± 0,95 nm, valor esse que se encontra de acordo com a literatura, que apresenta valores entre 10 e 50 nm (COSTA, 2007; SILVA, 2010; QUIRINO, 2014).

5.3.2 Espectroscopia Raman

A Figura 27 apresenta o espectro Raman para o óxido de zinco obtido na otimização do delineamento experimental.

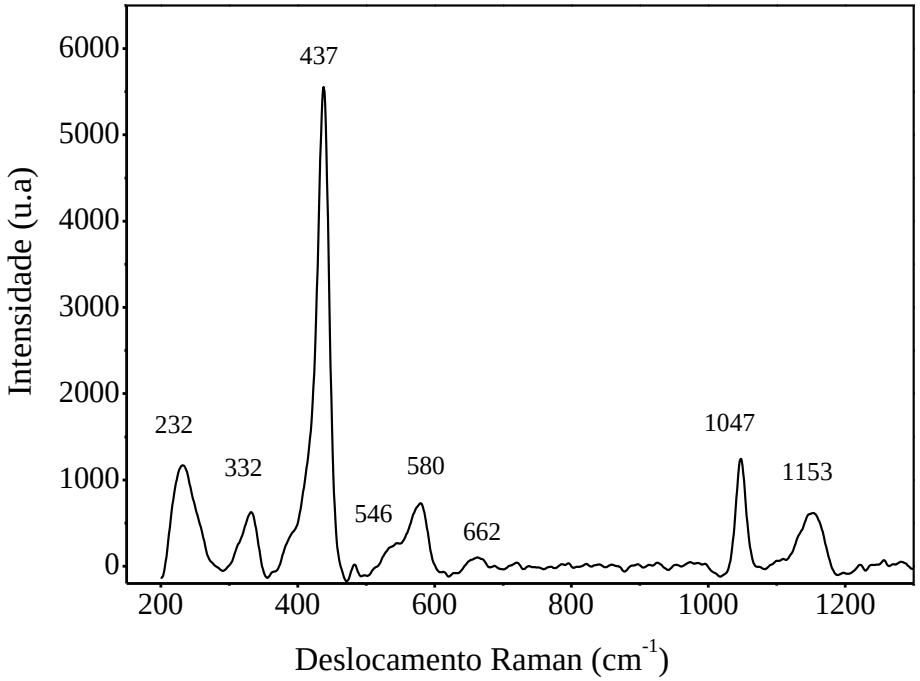


Figura 27. Espectroscopia Raman para as partículas de ZnO.

As atribuições Raman foram apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Atribuições Raman para ZnO.

Frequências Raman cm^{-1}	ZnO	Atribuições
232	$\nu(B_{2g})$ (ZnO_4)	B_{tg}
323	-	$E_{2High} - E_{2Low}$
437	Movimentação de Zn na rede	E_{2High}
537-584	Defeitos estruturais por vacâncias de oxigênio e Zn	E_{1Low}
662	Modos característicos do óxido de zinco	TA + LO
1047-1153	Associado a overtones e/ou combinação de bandas	E_{1Low}

ν = estiramento simétrico

Para avaliar os parâmetros como ligação, estrutura e os desvios da idealidade cristalina foram realizadas as medidas das frequências dos fônons e a intensidade de espalhamento determinados pela espectroscopia Raman. Os sinais de Raman são geralmente muito sensíveis à estrutura do cristal, bem como a defeitos na estrutura do cristal.

O espectro Raman obtido mostra que a banda principal dominante foi a E_{2High} em 437 cm^{-1}, conhecido como o modo de fônons ópticos de Raman ativo, que foi o modo característico da fase hexagonal wurtzita do ZnO, sendo a banda relativa a movimentação de Zn na rede (ASHKENOV, 2003; GAO, 2006; WINDISCH, 2007, CUSCÓ, 2007, LIMA, 2008; MOHAJERANI, 2008). Essa banda foi descrita por meio de um processo multi-fónon associado a três modos diferentes: um modo A_1 dominante, além de uma componente E_2 fraca e uma componente ainda mais fraca E_1. A banda em 232 foi associada ao modo B_{tg}, $\nu(B_{2g})$ (ZnO_4), os modos $E_{2High} - E_{2Low}$ em 332 cm^{-1} e TA + LO em 662 cm^{-1} são modos característicos do óxido de zinco segundo a literatura (HUANG, 2003; KHAN, 2010).

Os picos de vibração em torno de 537-584 cm^{-1} foram atribuídos aos modos E_{1Low} envolvidos com defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio, Zn e portadores de carga livres (GAO, 2006, LIMA, 2008; MOHAJERANI, 2008). A baixa intensidade desses picos indica uma pequena densidade de vacâncias de oxigênio. Esse fato foi confirmado pela presença de um modo E_2 mais forte e de um modo E_{1Low} mais fraco. Na região de maior energia, foi possível observar a presença de picos de 1047-1153 cm^{-1} atribuídos ao modo E_{1Low} associado à overtones e/ou combinação de bandas (LIMA, 2008).

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na precipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é por meio de reações químicas, quando o produto contém apenas um ou dois elementos, sendo que estas reações são relativamente mais simples. No início da precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente (CUSHING, 2004).

Foram realizadas as imagens de MEV para todas as amostras de partículas de ZnO do delineamento e estas apresentaram em geral 3 morfologias diferentes: ZnO esférica (E), ZnO hexagonal (H) e ZnO mosaico (M) (Figura 28).

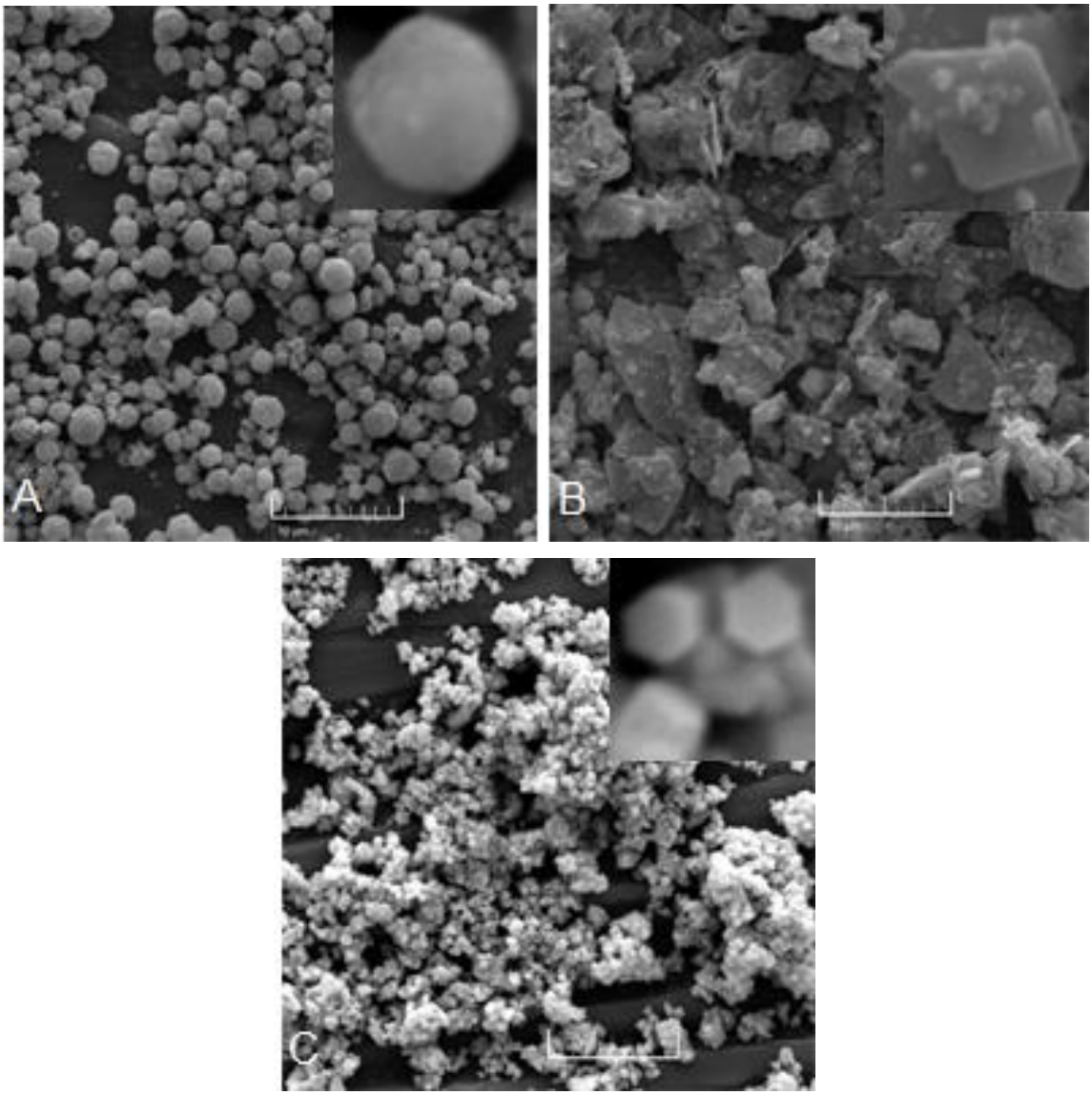


Figura 28. Imagens de MEV para as amostras de ZnO em forma de esferas E (A), mosaico M (B) e de prisma-hexagonal H (C) (escala de 10 μm).

As amostras apresentaram variação de suas morfologias de acordo com a concentração do precursor $Zn(NO_3)_2$, conforme Cushing (2004) e Manzoor (2009), que dizem que vários fatores podem afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos e que a precipitação pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com as condições de tempo de reação, concentração e temperatura da síntese. Para as amostras com menor concentração de $Zn(NO_3)_2$ (0,05 mol L^{-1}) (Figura 28A) a morfologia formada foi em forma de esferas, com a concentração de 0,10 mol L^{-1}, a morfologia apresentou cristais com uma morfologia não definida (Figura 28B) e para uma maior concentração 0,15 mol L^{-1} do precursor a morfologia dos cristais foi de prisma-hexagonal (Figura 28C).

De acordo com Zhao (2013), o ZnO é um cristal com polo positivo (Zn^{2+}) e um polo negativo (O^{2-}), quando a razão molar é de 1:7,5 as partículas buscam a minimização da energia de superfície e assim as nanopartículas formadas se rearranjam na superfície dos núcleos de ZnO, de modo que as nanoestruturas ficaram em formato de esferas (Figura 29).

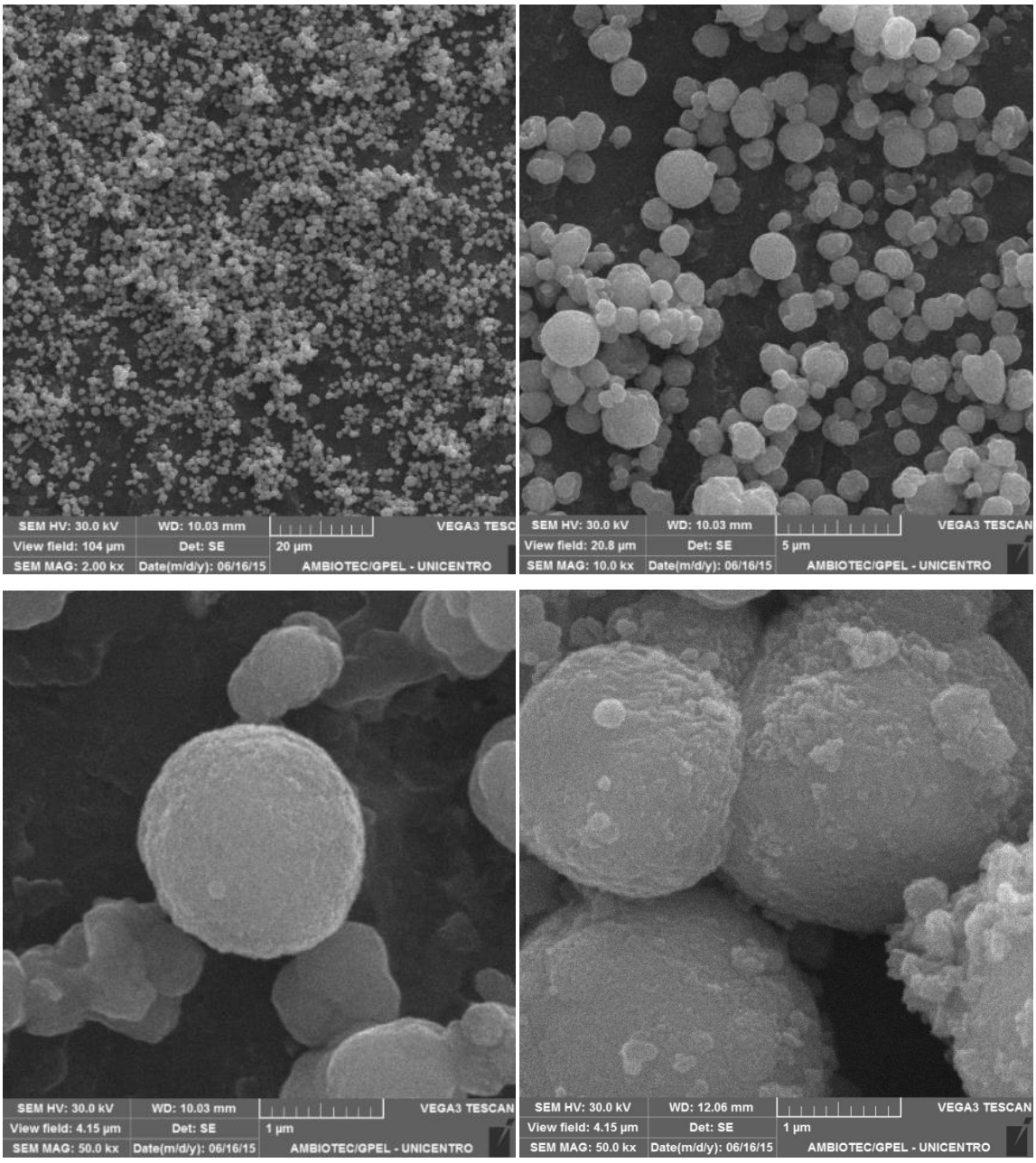


Figura 29. Imagens de MEV para as amostras de ZnO com morfologia em forma de esferas (E).

Quando a razão molar de cátions e ânions é de 1:6 (maior concentração de $Zn(NO_3)_2$), o complexo $[Zn(OH)_4]^{2-}$ foi formado e tem um caráter preferencial de se adsorver no plano

carregado positivamente, o que levou a formação de um prisma-hexagonal ao longo da direção de um só eixo (eixo c), devido a anisotropia intrínseca do seu crescimento (Figura 30).

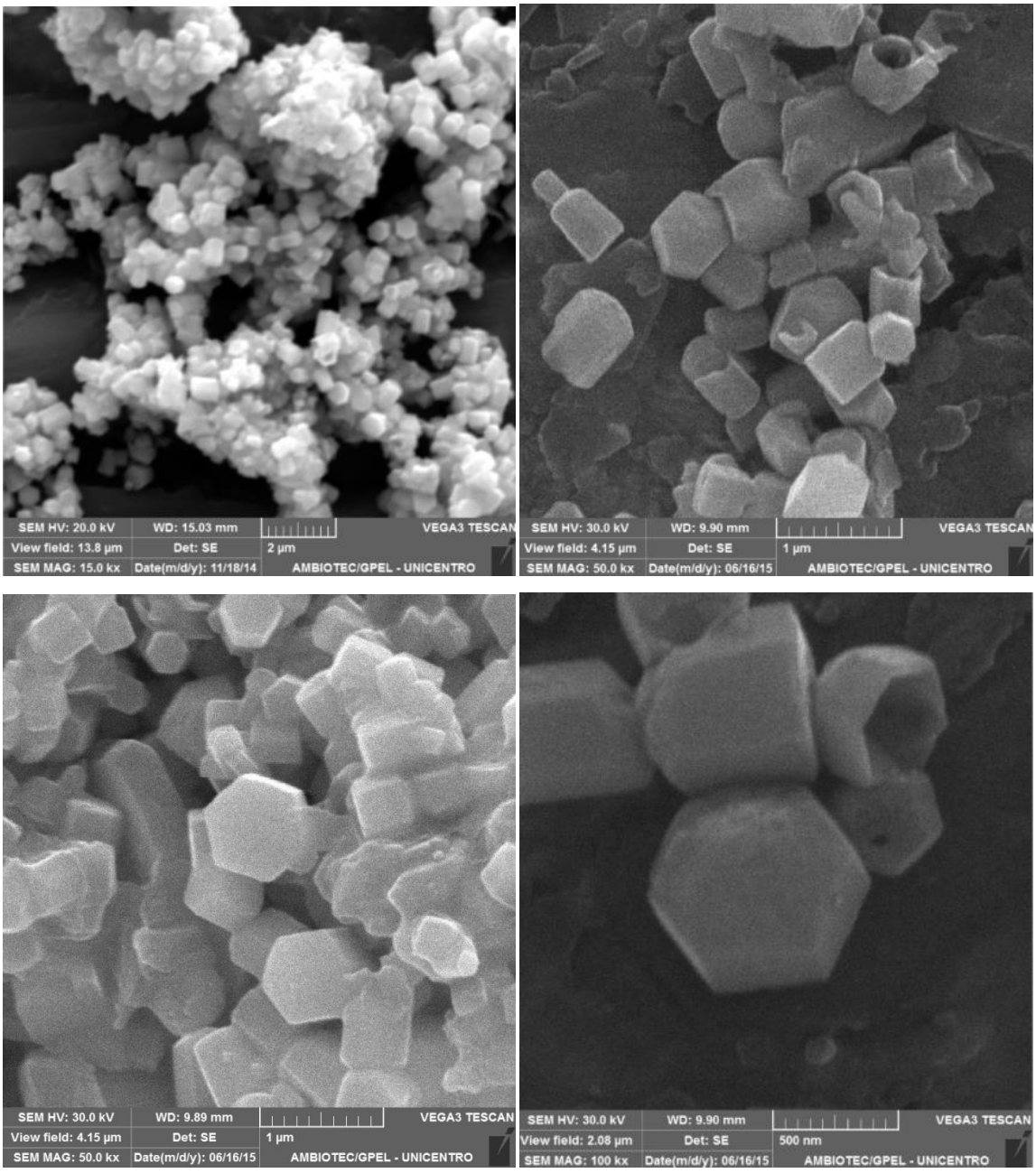


Figura 30. Imagens de MEV para as amostras de ZnO com morfologia em forma de prisma-hexagonal (H).

Quando a concentração de $Zn(NO_3)_2$ foi de 0,1 mol L^{-1}, as partículas apresentaram uma morfologia não definida (Figura 31) ou em forma de mosaico (MUÑUZ, 2013). De acordo com a literatura o fenômeno de agregação é muito frequente e por isto em ocasiões é muito difícil distinguir entre partículas crescidas a partir de um núcleo cristalino (monocristal) e as obtidas por coagulação ou floculação de cristalitos. Se a agregação ocorre, então se obtém morfologias

secundárias tipo esponja ou sem morfologia definida, assim se os agregados estão constituídos por cristalitos a morfologia se apresenta do tipo mosaico (MUÑOZ, 2013).

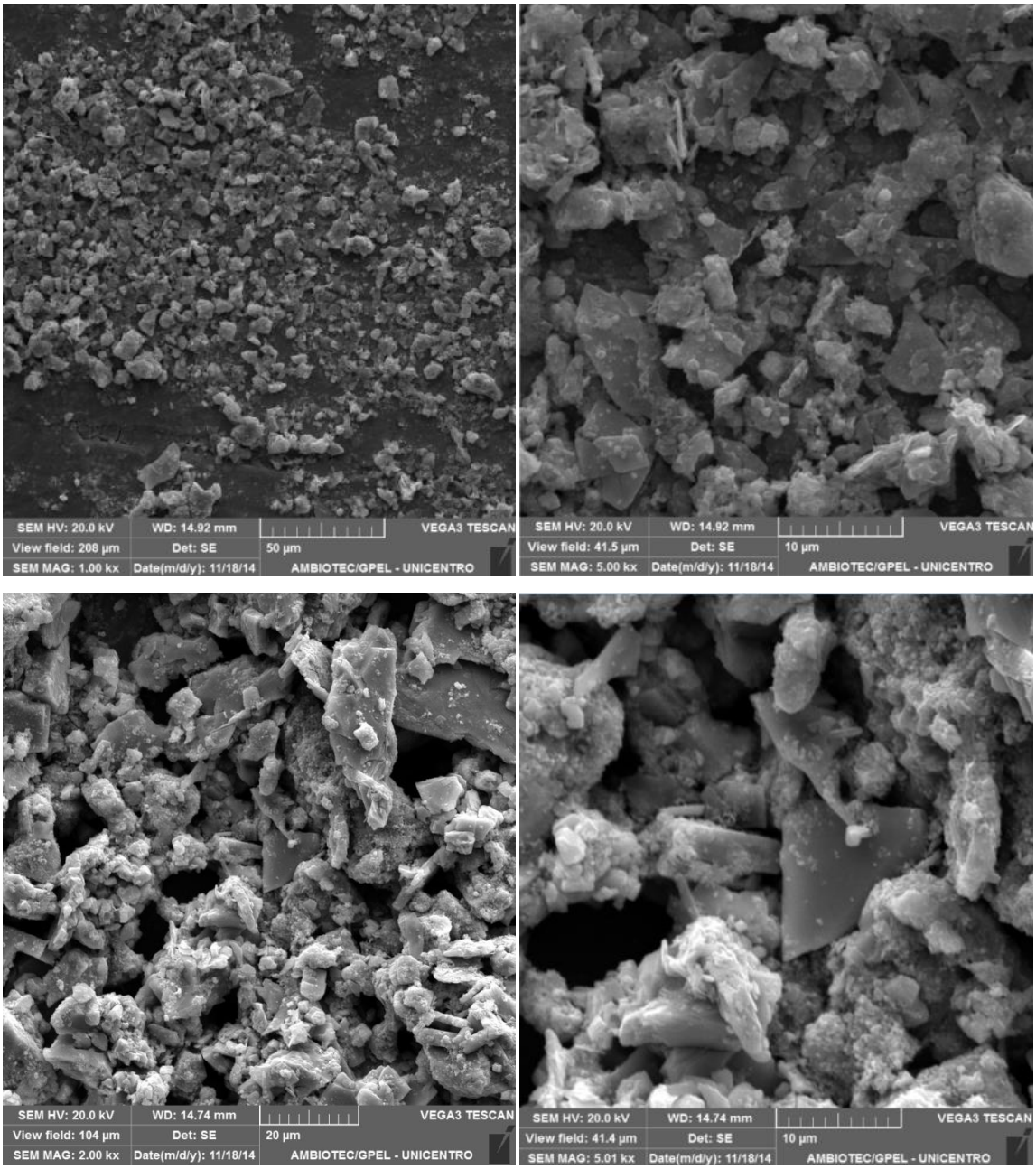


Figura 31. Imagens de MEV para as amostras de ZnO sem morfologia definida ou tipo mosaico (M).

5.3.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) apresentada na Figura 32 foi realizada para investigar a fase do cristal das amostras nas três morfologias obtidas.

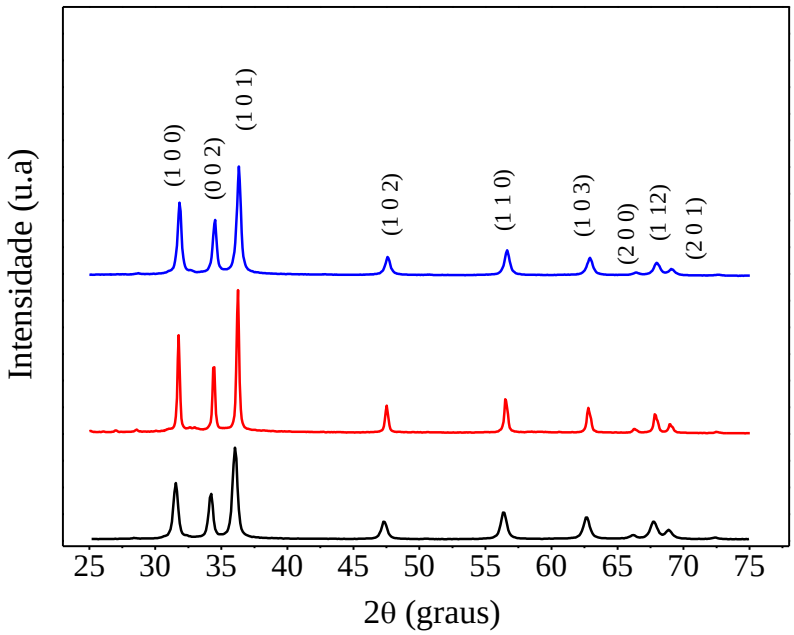


Figura 32. Difratograma de raios X para as partículas de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico.

Pelo resultado de DRX (Figura 32) foi possível afirmar que as amostras apresentaram estrutura cristalina do tipo wurtzita de acordo com a ficha cristalográfica PDF 01-075-0576, com picos de difração intensos em 2θ: 31,55; 34,24; 36,03, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101), e picos em 2θ: 47,27; 56,33; 62,70; 66,20; 67,69 e 68,88, correspondendo respectivamente aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que representa célula unitária no sistema hexagonal compacto característica do ZnO. Não foram detectados picos que não pertencessem ao ZnO, o que indica que estes cristais apresentaram elevada cristalinidade.

5.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada como técnica para a verificação da presença de matéria orgânica remanescente nas amostras após a síntese. Na Figura 33 foram apresentados os espectros de FTIR para as partículas de ZnO obtidas nas morfologias esférica, prisma-hexagonal e mosaico.

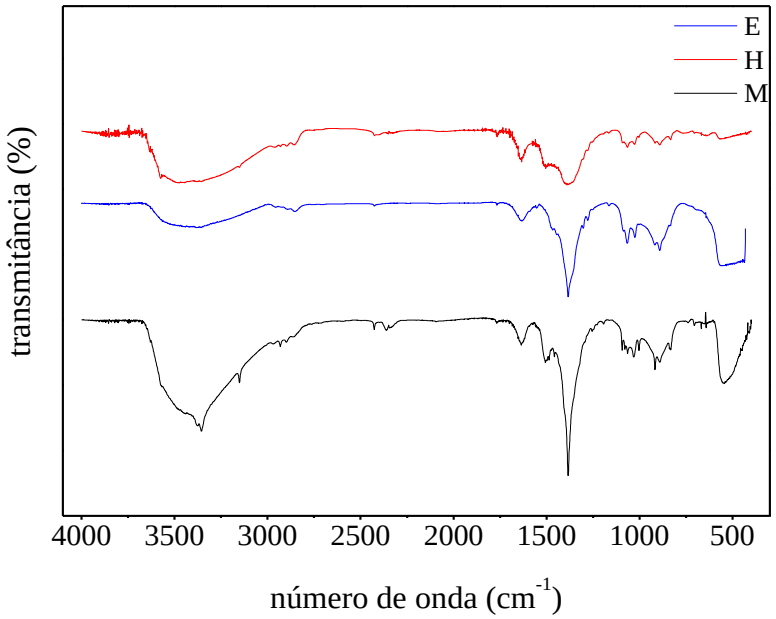


Figura 33. FTIR para as partículas de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico.

De acordo com a Figura 33, na região de 3500-3357 cm^{-1} foi possível observar a presença de uma banda larga que corresponde a estiramento de grupos OH^- devido à presença de água de hidratação nas amostras, uma característica comum observada nas três amostras foi a presença de uma larga banda em torno de ν = 3500 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao grupo ν(OH), devido à presença de Zn-OH (HERMINIO, 2012).

As vibrações de estiramento axial da ligação –C–O em alcoóis se encontram na região de 1026. As bandas em 2850 e 2915 cm^{-1} correspondem, respectivamente, à vibração de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H, a banda em 2360 cm^{-1} corresponde ao estiramento ν(CO) (2350-1100), em 1627 cm^{-1} ocorre a deformação angular do grupo δ(HOH) e em 1272 cm^{-1} encontrou-se uma banda que pode ser associada ao estiramento C-N de alifáticos (1280-1180), todas as bandas citadas possivelmente são referentes a resíduos de trietanolamina (GOPIKRISHNAN, 2010).

As bandas em torno de 1079 e 1063 cm^{-1} são atribuídas as ligação $Zn\text{-}OH^-$. Estes grupos foram observados devido ao excesso de íons OH^- em solução, que permanecem ligados ao metal devido ao aumento de pressão durante a síntese ou que durante o processo de secagem não foram eliminados. As bandas em 1380 e 890 cm^{-1} presentes no espectro indicam traços do grupo NO_3 (WEINZIERL, 2008).

Na região de 835 cm^{-1} as bandas foram associadas com a ligação Zn-O e atribuídas ao estiramento da ligação Zn-O devido à formação de hidróxido de zinco na dissolução. O óxido de zinco apresentou como principal banda na região do espectro no infravermelho com valor entre 400-600 cm^{-1} (MOHAJERANI, 2008; KAJBAFVALA, 2009).

Assim, por meio de uma análise geral, observou-se que as condições experimentais utilizadas continuaram a manter resíduos de trietanolamina, íons nitrato, além de hidroxilas, ligados à superfície dos cristais.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO

5.5.1 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial (TG/DSC)

Na Figura 34 foram apresentadas as curvas de TG e DSC, para a suspensão de ZnO.

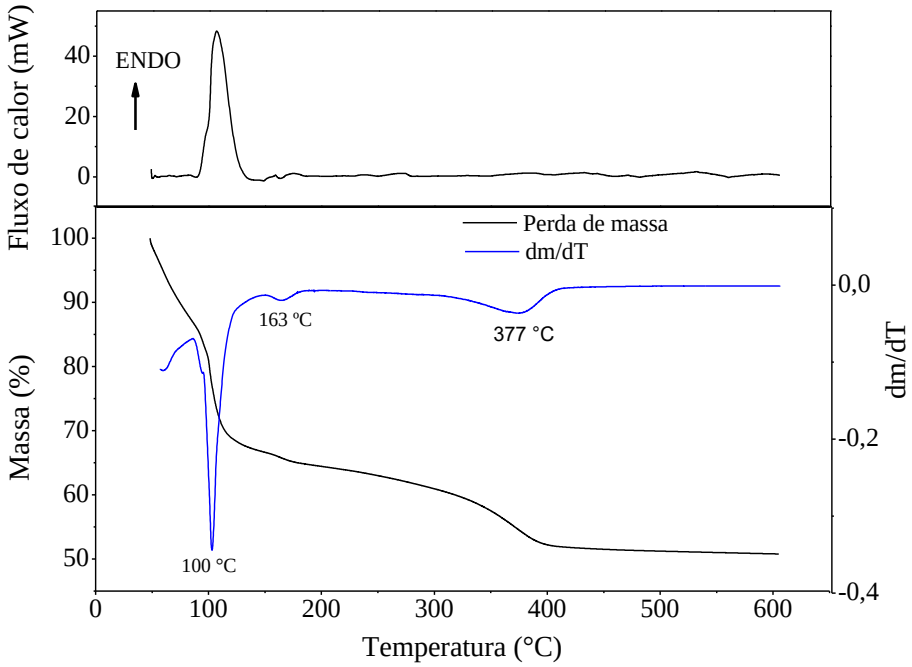


Figura 34. Curvas TG/ DSC para a suspensão de ZnO.

A curva DSC apresentou alto valor energético na evaporação da água, em um processo endotérmico (ENDO), o fato de apresentar o alto valor energético encobriu os demais processos que ocorreram na queima da amostra.

Na curva TG observou-se que 50% em massa da sua suspensão foi o ZnO, ou seja, houve uma perda de 50% em massa da suspensão. Na temperatura de 100 °C ocorreu o processo de evaporação da água, em 163 ºC outro processo que ocorreu foi a perda da acetilacetona e em

377 ºC o processo que ocorreu foi a evaporação do reagente Triton X- 100 (MITSUDA, 1989), comprovando assim que a suspensão utilizada para a formação do filme depositado no FTO tem que ser levada a uma temperatura acima de 400 °C, para que ocorra toda a evaporação da matéria orgânica, restando assim só o óxido de zinco depositado sobre a superfície do vidro condutor.

5.5.2 Medida da espessura do filme de ZnO por MEV

Na Figura 35B-D são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes de ZnO nas três morfologias depositados sobre FTO (Figura 35A).

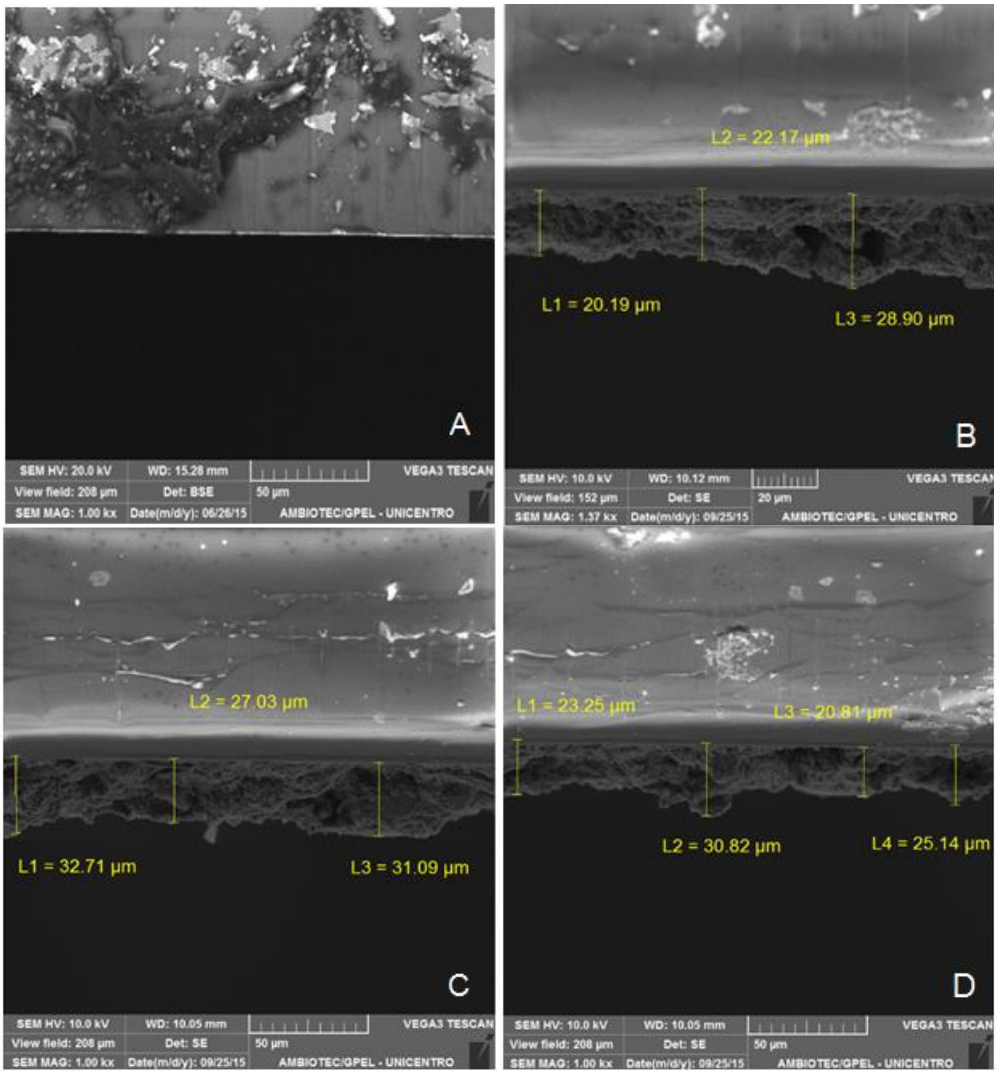


Figura 35. Imagens de MEV para FTO (A), FTO/M (B), FTO/H (C) e FTO/E (D).

De acordo com as imagens de MEV, os filmes de ZnO depositados via *spincoating* apresentaram espessura em média de 28,00 ± 5 µm. A Figura 35A apresenta o FTO sem a deposição de ZnO. Para o filme depositado de M a espessura média foi de 23,75 µm (Figura 35B), para o filme de H de 30,27 µm (Figura 35C) e de 25,00 µm para o E (Figura 35D).

A espessura do filme se encontra entre os parâmetros que podem ser otimizados para melhor eficiência das células solares. Para maximizar a eficiência existe um valor ideal para a espessura, para os filmes de maior ou menor espessura do que esse valor a eficiência da célula é alterada, no entanto, este valor não é igual para todas as células. Tang (2009) relatou em seu trabalho que a espessura ideal foi 12 µm, enquanto que Shin (2010) em sua pesquisa mostrou que a eficiência máxima é atingida com 20 µm. Nos dois trabalhos citados o corante utilizado foi o N719 e a diferença pode ser explicada pelo eletrólito usado ou pelo método de preparação da nanosuspensão que modifica a difusão dos elétrons na estrutura do óxido.

Vários fatores podem explicar a possível diminuição da eficiência depois de atingida a espessura ideal, o primeiro fator é de que a maior quantidade de P3ATs adsorvidos aumenta a quantidade de armadinhas existentes, aumentando assim a recombinação eletrônica (GOMEZ, 2005). O aumento da recombinação pode ser promovido pela limitação do transporte de massa, pois se torna mais difícil à mobilidade do eletrólito e a diminuição de corrente, por existir um aumento da resistência interna da célula (WANG, 2004). Se tratando ainda da espessura do filme do óxido, Shin (2010) destacou por meio de medidas de espectroscopia de impedância que o transporte de elétrons pelo semicondutor é influenciado pela espessura do filme, quanto maior for a espessura do filme, maior é a distância que os elétrons precisam percorrer até atingirem o FTO.

A espessura observada nos filmes de ZnO (Figura 35B-D) encontrou-se adequada de acordo com Agnaldo (2006), que diz que a espessura pode estar em um intervalo de 10–40 µm. A melhora na eficiência de acordo com o aumento da espessura, até que se atinja um valor ideal, é explicada pela maior corrente produzida devido ao aumento da quantidade de poli (3-alquiltiofenos). Assumindo que os P3ATs se adsorvem diretamente ao ZnO, pode-se concluir que quanto maior for a quantidade do óxido depositada no FTO, maior será a quantidade do polímero adsorvido (TANG, 2009).

As imagens de mapeamento da composição dos filmes realizada por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) estão apresentadas na Figura 36.

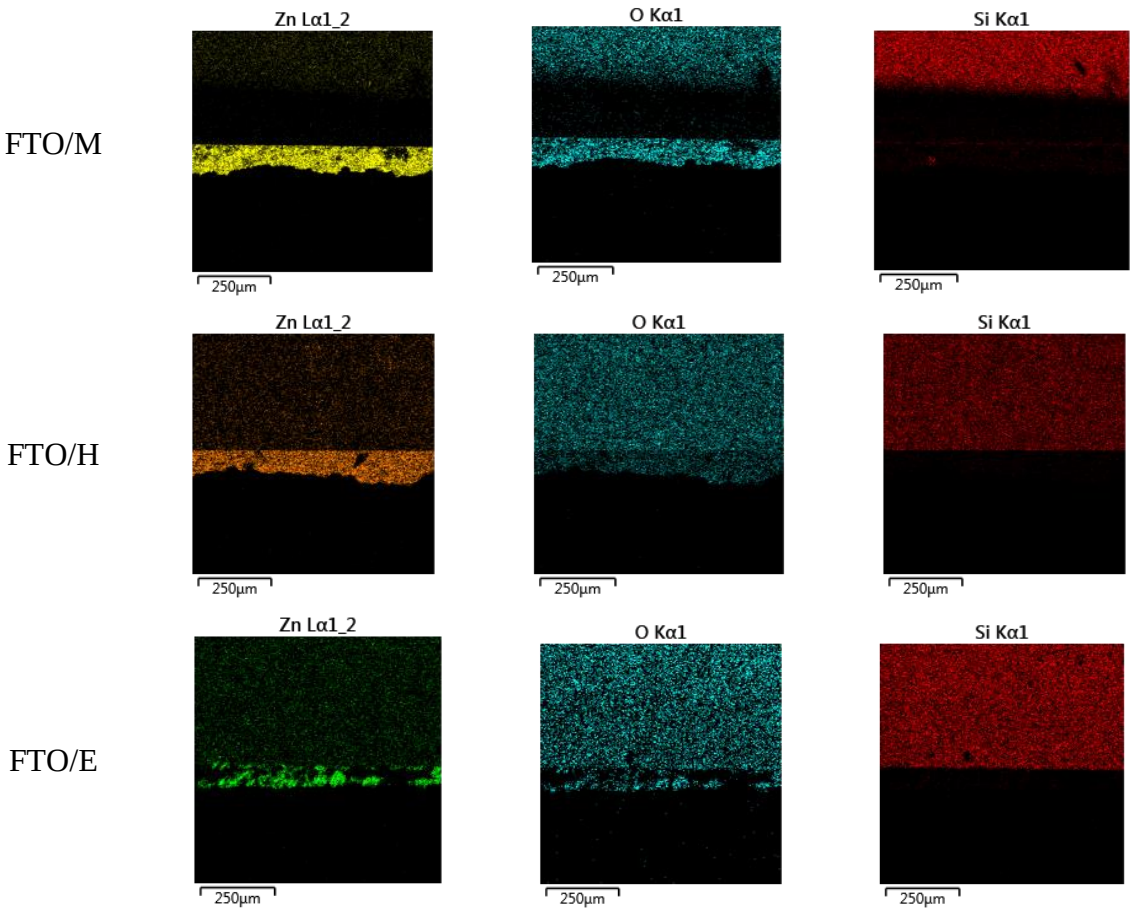


Figura 36. Mapeamento dos elementos químicos presentes nos filmes de ZnO por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

De acordo com o mapeamento EDS foi possível comprovar que as medidas de espessura foram referentes aos filmes de ZnO depositados sobre o FTO. As imagens do mapeamento EDS destacam como elementos principais constituintes o Zn, O e Si, sendo que o Si está presente na composição do vidro.

5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis): *Bandgap*

A Figura 37 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis por refletância para os três filmes de ZnO obtidos.

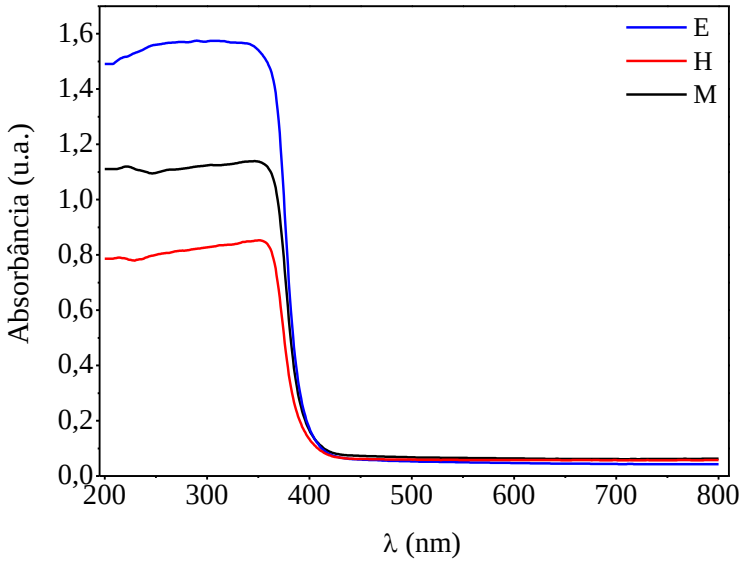


Figura 37. Espectro de absorção UV-Vis para os filmes de ZnO nas morfologias (—) esférica, (—) prisma-hexagonal e (—) mosaico.

As medidas de absorção óptica fornecem uma estimativa da energia e indicam a respeito da natureza da transição eletrônica de um semicondutor. Por meio de dados de absorção óptica foi possível determinar o coeficiente de absorção (α), utilizando-se a espessura do filme (FLORIANO, 2009).

O coeficiente de absorção α foi determinado pela Equação 6, a partir do resultado de medidas de absorbância (A) e espessura L dos filmes. Resultados de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal indicaram que as espessuras dos filmes foram em média de 28,00 ± 5 µm. Conhecendo-se o coeficiente de absorção α, o *bandgap* do material foi estimado pela Equação 7 do método Tauc (TRINDADE, 2015).

O valor de *y* define o tipo de transição, em que *y* pode assumir os valores de 1/2, 3/2, 1, 2 e 3, dependendo da natureza do *bandgap* do material. Se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo direta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente para o valor da ordenada igual a zero fornece uma estimativa da energia do *bandgap*. Por outro lado, se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo indireta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente para o valor da ordenada igual a zero fornece uma estimativa da energia do *bandgap* (SUNDARAM, 1981). De acordo com Oliveira (2009) e Trindade (2015), o ZnO possui transição (ou *gap*) direto e a estimativa do *gap* utilizando desse método tem apresentado resultados mais coerentes com o esperado e o

mais utilizado por diversos pesquisadores (BENSAHA, 2012; NASCIMENTO, 2013; SARMA, 2016).

A Figura 38 apresenta as curvas $(\alpha h\nu)^2$ em função de E (hν) para os filmes do ZnO.

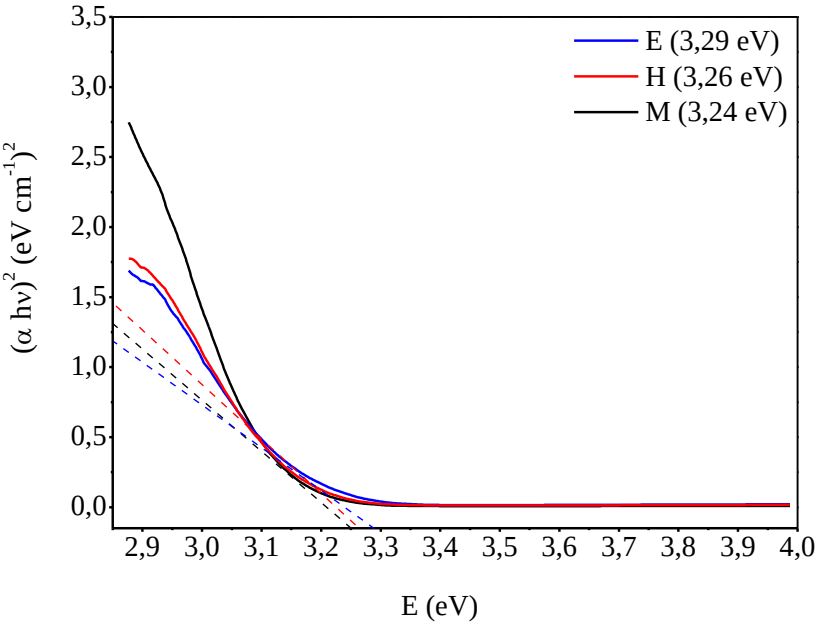


Figura 38. *Bandgap* obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\upsilon)^2$ para o valor da ordenada igual a zero para os filmes de ZnO.

A Figura 38, mostra o *bandgap* dos filmes de ZnO para as três diferentes morfologias, assumindo que transição entre bandas foi do tipo direta (OLIVEIRA, 2009; TRINDADE, 2015). Os valores encontrados pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\upsilon)^2$ para o valor da ordenada igual a zero foram de 3,24; 3,26 e 3,29 para os filmes: M, H e E respectivamente. Os valores de *bandgap* encontrados são semelhantes com Klubnuan (2016), que em seu trabalho referente ao filme de ZnO nas morfologias de nanoplaquetas e lamelas, apresenta valores de 3,23 e 3,22 eV respectivamente. Para Rokhsat (2016), os filmes de ZnO com morfologia de nanotubo apresentam *bandgap* com valores de 3,24 eV.

5.7 MEV DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO

Na Figura 39 são apresentadas as imagens de MEV dos filmes do semicondutor para as três morfologias diferentes de ZnO obtidas, após a deposição e queima a 450 °C.

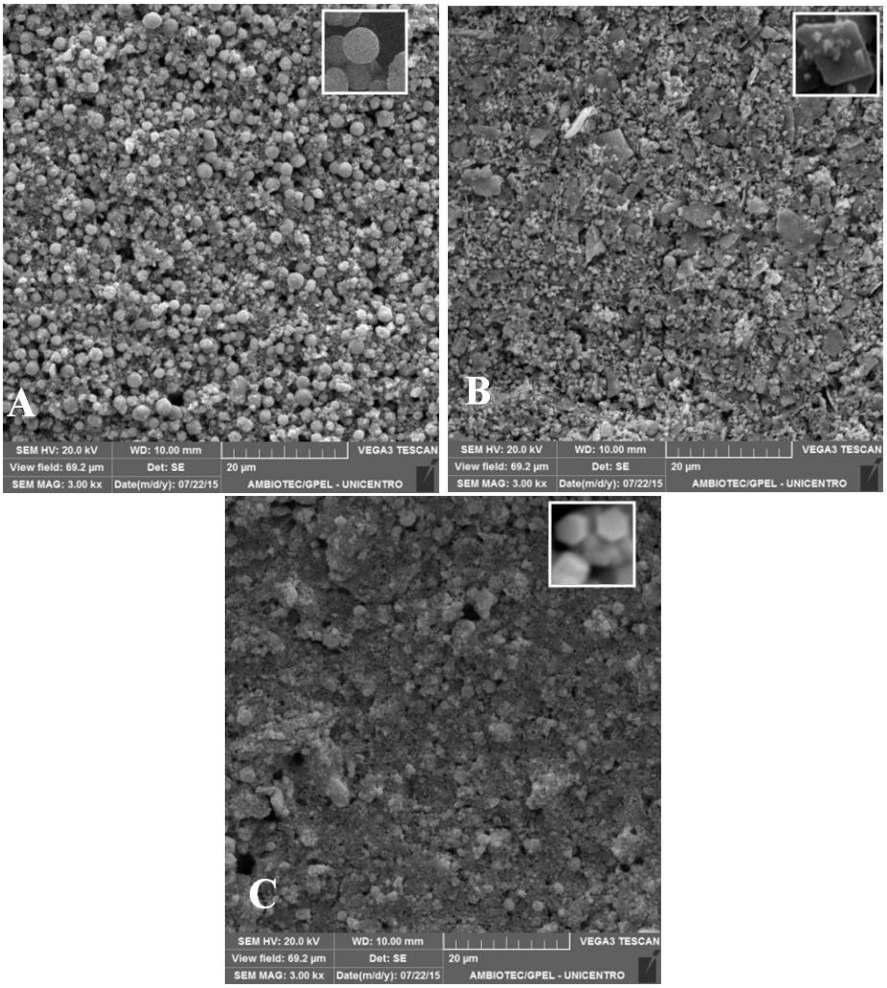


Figura 39. Imagens de MEV para os filmes de óxido de zinco nas morfologias: esférica E (A), mosaico M (B) e prisma-hexagonal H (C).

Foi possível verificar nas imagens de MEV dos filmes que após a queima a uma temperatura de 450 °C, os mesmos ainda apresentavam a morfologia inicial das partículas antes da deposição. Observou-se que os filmes foram depositados de forma homogênea deixando alguns pequenos defeitos nos mesmos.

5.8 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VÍS): POLÍMEROS

Na Figura 40 são apresentados os espectros eletrônicos de absorção do UV-vís para os polímeros P3HT e P3OT.

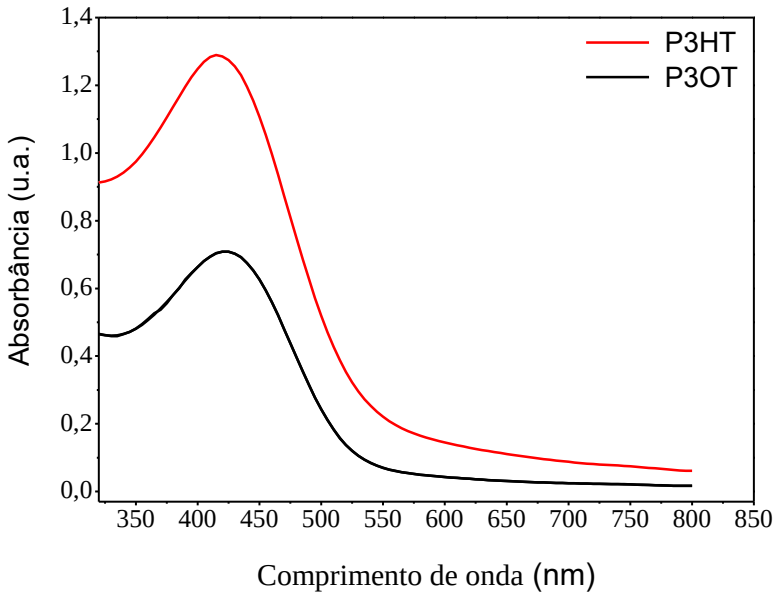


Figura 40. Espectro eletrônico de absorção de UV-vís para os polímeros P3HT e P3OT.

No espectro de absorção dos polímeros foi possível observar uma banda com comprimento de onda de absorção de 350 a 550 nm, sendo que este valor foi associado à diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO (transição π-π^*) do material, ou seja, uma atribuição referente à transição dos elétrons da banda de valência para um estado polaron. O espectro apresentou banda de absorção larga para os dois polímeros em que a intensidade máxima para o P3HT ocorreu em 415 nm e para o P3OT em 420 nm, porém o P3HT apresentou banda mais intensa em relação ao P3OT. A banda observada na região do visível mostra um comportamento óptico ideal dos polímeros para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, uma vez que na região do visível a luz tem energia suficiente para excitar elétrons para a banda de condução (DE SANTANA, 2013; SOUZA, 2014).

5.9 PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS P3ATs NO ZnO

Na produção das células solares, o ZnO foi depositado em substrato vítreo condutor (FTO) e após a deposição, o material foi imerso em solução polimérica, em que o P3HT e P3OT se adsorveram diretamente no óxido. Vários fatores podem influenciar no processo de adsorção

em ZnO, como: a variação da área superficial e porosidade dos filmes, de acordo com as diferentes morfologias do semicondutor obtidas no trabalho (SEOW, 2009; GIANNOUILI, 2012; WANG, 2015).

5.9.1 Cinética da adsorção

Os modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador dos processos de adsorção. Os empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Quando o mecanismo do processo de adsorção definitivo não pode ser obtido por esses dois modelos, o modelo da difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado (SAMADI, 2015; TING, 2016).

As curvas dos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula para o P3HT em ZnO foram apresentadas na Figura 41.

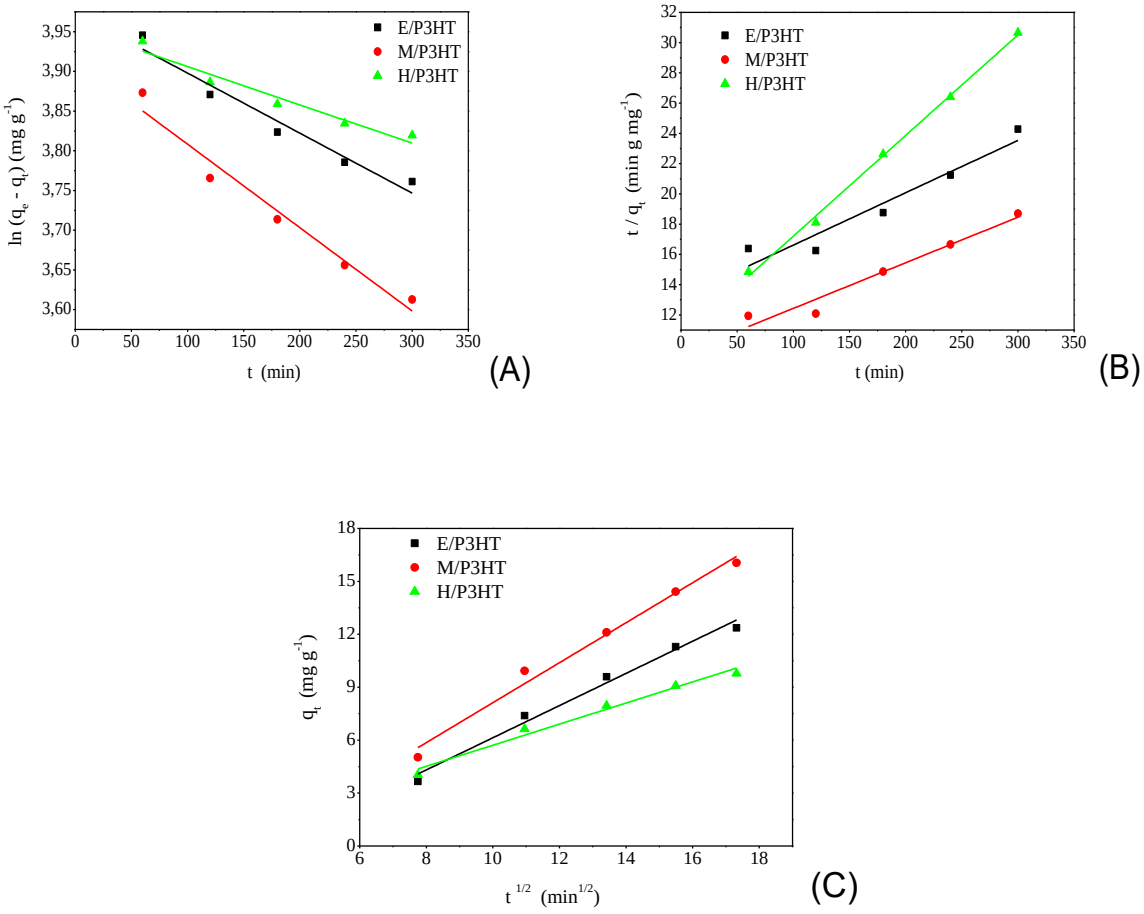


Figura 41. Modelos cinéticos da adsorção de P3HT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). Pseudoprimeira (A), pseudossegunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C).

Os resultados da cinética para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e H/P3HT são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P3HT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H).

		E/P3HT	M/P3HT	H/P3HT
Pseudoprimeira ordem	R^2	0,958	0,967	0,950
	k_1 (min^{-1})	$7,557 \times 10^{-4}$	$1,050 \times 10^{-3}$	$4,819 \times 10^{-4}$
Pseudossegunda ordem	R^2	0,926	0,960	0,948
	k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	$9,100 \times 10^{-5}$	$9,637 \times 10^{-5}$	$4,194 \times 10^{-4}$
Difusão intrapartícula W-M	R^2	**0,990**	**0,990**	**0,992**
	k_d(mg g^{-1} $min^{-0,5}$)	0,912	1,132	0,598
	C (mg g^{-1})	2,982	3,204	0,264

Na tabela 7 foi possível observar que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem apresentou maior coeficiente de correlação R^2 do que o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo cinético de difusão intrapartícula W-M apresentou a melhor correlação dos dados experimentais, com valores de $R^2 = 0,990 \pm 0,001$ para os três sistemas, indicando que o P3HT foi conduzido da solução para o ZnO por meio do transporte intrapartícula (NASCIMENTO, 2014). Sendo que o processo de adsorção de um soluto por uma fase sólida deve ocorrer em três etapas: transporte do soluto da solução até o filme interfacial, difusão do mesmo por meio do filme interfacial e difusão do soluto da superfície para o interior da fase sólida (difusão intrapartícula) (MORI, 2009; NASCIMENTO, 2014). O modelo W-M apresentou valores de k_d = 0,912; 1,132 e 0,598 mg g^{-1} $min^{-0,5}$ para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e H/P3HT respectivamente, apresentando um maior valor para M/P3HT, mostrando um aumento na difusão nesse sistema comparado com os outros. Os valores de C(E/P3HT) = 2,982 mg g^{-1}; C(M/P3HT) = 3,204 mg g^{-1} e C(H/P3HT) = 0,264 mg g^{-1} foram diferentes de zero, mostrando que as retas q_t versus $t^{1/2}$ não passaram pela origem para os três sistemas em estudo (Figura 41 C) e quando o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ gera uma reta que passa pela origem (C= 0), a velocidade do processo de adsorção é limitada por difusão intrapartícula. E assim foi possível observar que ocorreu um mecanismo complexo de adsorção superficial e transferência intrapartícula difusional (CARBERY, 1977) e no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (CARVALHO, 2010; LIMA, 2012; NASCIMENTO, 2014).

As curvas dos modelos de pseudoprimeira, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula para o P3OT foram apresentadas na Figura 42.

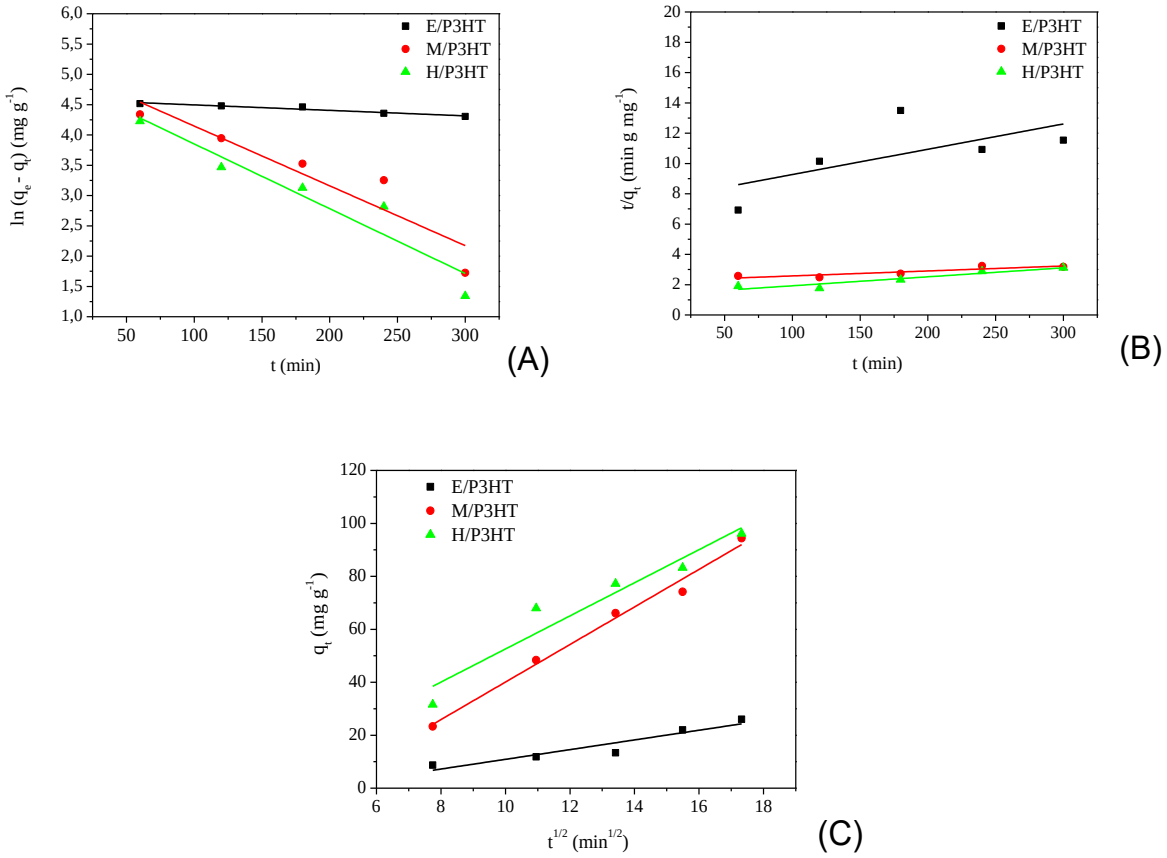


Figura 42. Modelos cinéticos da adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H). Pseudoprimeira (A), pseudossegunda ordem (B) e difusão intrapartícula (C).

Os resultados da cinética para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e H/P3OT foram apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P3OT nas morfologias: esférica (E), sem morfologia (M) e prisma-hexagonal (H).

		E/P3OT	M/P3OT	H/P3OT
Pseudoprimeira ordem	R^2	0,912	0,874	0,911
	k_1 (min^{-1})	$9{,}050 \times 10^{-4}$	$9{,}870 \times 10^{-3}$	$10{,}690 \times 10^{-3}$
Pseudossegunda ordem	R^2	0,433	0,797	0,898
	k_2 ($g\ mg^{-1}min^{-1}$)	$16{,}69 \times 10^{-3}$	$3{,}28 \times 10^{-3}$	$5{,}93 \times 10^{-3}$
Difusão intrapartícula W-M	R^2	**0,935**	**0,987**	**0,930**
	k_d($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$)	1,830	7,090	6,250
	C ($mg\ g^{-1}$)	7,410	30,81	9,938

Na tabela 8 foi possível observar que o modelo cinético de pseudoprimeira ordem apresentou maior coeficiente de correlação R^2 do que o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo cinético de difusão intrapartícula W-M apresentou a melhor correlação dos dados experimentais, com valores de R^2 = 0,935; 0,987 e 0,930 para os sistemas E/P3OT ,M/P3OT e H/P3OT respectivamente, indicando que o P3OT foi conduzido da solução para o ZnO por meio do transporte intrapartícula (NASCIMENTO, 2014). O modelo W-M apresentou valores de k_d = 1,830; 7,090 e 6,250 mg g^{-1} $min^{-0,5}$ para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e H/P3OT respectivamente, apresentando um maior valor para M/P3OT, mostrando um aumento na difusão nesse sistema comparado com os outros. Os valores de C(E/P3OT) = 7,410 mg g^{-1}; C(M/P3OT) = 30,81 mg g^{-1} e C(H/P3OT) = 9,938 mg g^{-1} foram diferentes de zero, mostrando que as retas q_t versus $t^{1/2}$ não passaram pela origem para os três sistemas em estudo (Figura 42 C).

O modelo W-M apresentou os maiores valores de R^2, para todos os sistemas estudados, porém o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade, pois segundo Mori (2009) e Carvalho (2010), quando o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ gera uma reta que passa pela origem (C= 0), a velocidade do processo de adsorção é limitada por difusão intrapartícula. E assim foi possível observar que ocorreu um mecanismo complexo de adsorção superficial e transferência intrapartícula difusional (CARBERY, 1977) e no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (CARVALHO, 2010; LIMA, 2012; NASCIMENTO, 2014).

5.9.2 Isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção descrevem como o adsorbato pode interagir com o adsorvente, de forma que, compreendendo essa interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente. As isotermas foram obtidas através da relação entre a quantidade de polímero adsorvida (q_e, mg g^{-1}) e a concentração de polímero no equilíbrio (Ce, mg L^{-1}), sendo que a forma das isotermas, além de fornecer informações sobre a afinidade entre adsorbato e adsorvente, reflete o possível mecanismo de adsorção.

Na Figura 43 são apresentados os resultados experimentais de adsorção dos P3ATs nas três diferentes morfologias do ZnO.

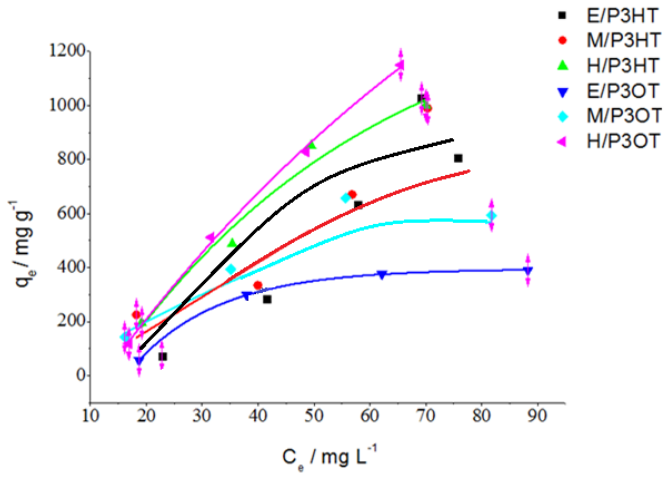


Figura 43. Resultados experimentais de adsorção para todos os sistemas envolvendo a interface ZnO/P3ATs.

A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para diagnosticar a natureza de um fenômeno de adsorção específico. As isotermas foram classificadas de acordo com a classificação de Giles et al. (1960). Giles classificou as isotermas de adsorção em quatro grupos principais: L, S, H, e C. De acordo com a classificação, a Figura 43 apresenta dados experimentais que correspondem à isoterma de forma H e possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Essa classificação indica que ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta e a superfície do adsorvente possui pequena afinidade pelo soluto adsorvido (HAMDAOUI, 2007).

O processo de adsorção do polímero nos filmes de óxido de zinco em diferentes morfologias pode ser estudado usando os modelos de isotermas de adsorção, descrevem o equilíbrio requerido para que a molécula se adsorva em determinada superfície, descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente (FIL, 2014). Os modelos mais frequentemente utilizados (NETO, 2011; VIDAL, 2011; LIMA, 2012; MELO, 2013; FIL, 2014, SALEH, 2015) são os de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich e Dubinin-Radushkevich (D-R) (Equações 12-16).

Os resultados experimentais de adsorção podem ser expressos por uma isoterma de adsorção no equilíbrio podendo descrever o caráter desse processo (AROGUZ, 2008). Para todos os sistemas estudados: E/P3HT, M/P3HT, H/P3HT e E/P3OT, M/P3OT, H/P3OT, o melhor ajuste do modelo de isoterma no equilíbrio foi determinado pelo coeficiente de correlação linear (R^2) conforme Mincea (2013) e Fil (2014).

As curvas para todos os modelos de isoterma empregados nos sistemas E/P3HT, M/P3HT e H/P3HT são apresentadas nas Figuras 44A-E.

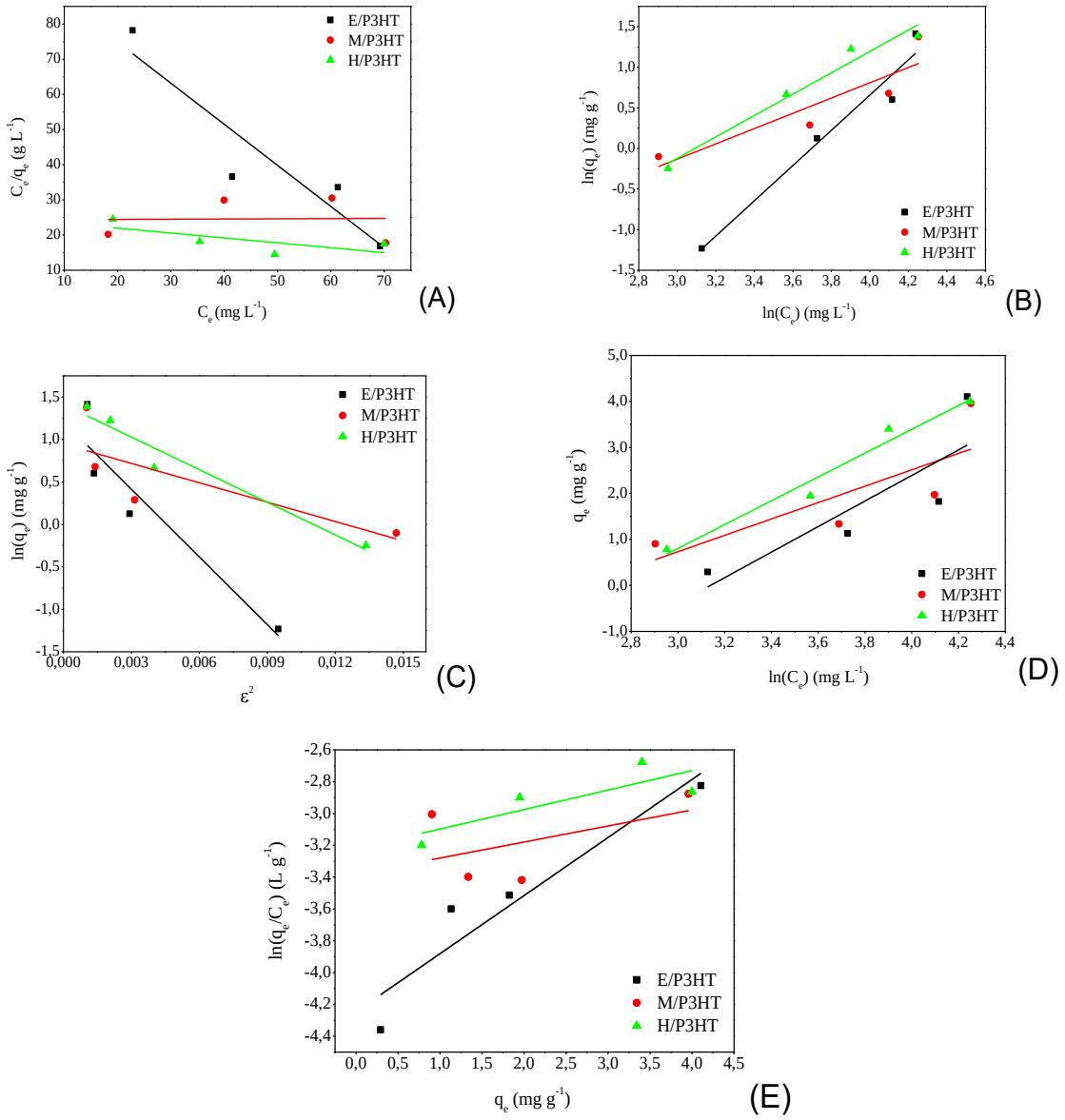


Figura 44. Ajuste dos modelos lineares de isoterma para (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Dubinin-Radushkevich, (D) Temkin e (E) Elovich para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e E/P3HT.

Na Tabela 9, foram apresentados os valores dos coeficientes de correlação e os parâmetros das Equações dos modelos utilizados para os sistemas com o polímero P3HT.

Tabela 9. Constantes dos modelos de isoterma para os sistemas E/P3HT, M/P3HT e H/P3HT.

		E/P3HT	M/P3HT	H/P3HT
Langmuir	R^2	0,870	0,809	0,986
	K_l (L mg^{-1})	0,839	3,963	0,265
	q_m (mg g^{-1})	0,856	4,022	3,020
Freundlich	R^2	**0,978**	**0,976**	**0,999**
	K_f ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1})	3,26 x 10^{-4}	1,39 x 10^{-1}	8,147 x 10^{-3}
	n	0,460	1,578	0,647
D-R	R^2	0,892	0,847	0,982
	q_m(mg g^{-1})	3,353	1,832	5,365
	K_{dr} (kJ mol^{-1})	265,783	49,792	248,471
Temkin	R^2	0,719	0,733	0,971
	K_t (L mg^{-1})	16,088	55,478	13,331
	b (kJ mol^{-1})	0,817	0,565	0,876
Elovich	R^2	0,905	0,930	0,674
	K_e (L mg^{-1})	5,228 x 10^{-3}	5,062 x 10^{-3}	4,902 x 10^{-3}
	q_m (mg g^{-1})	2,738	4,618	8,156

Na Tabela 9, foi possível observar que para os três sistemas, os maiores valores de R^2 (0,984 ± 0,010), foram para o modelo de isoterma de Freundlich (Equação 13). O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. De acordo com o modelo empírico, os sistemas foram considerados não ideais, em que o ZnO apresentou superfície heterogênea e mostra que a adsorção do P3HT foi em multicamada (MINCEA, 2013; TING, 2016). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas e para os sistemas estudados ocorre uma adsorção física favorável (FREUNDLICH, 1906; SAMADI, 2015).

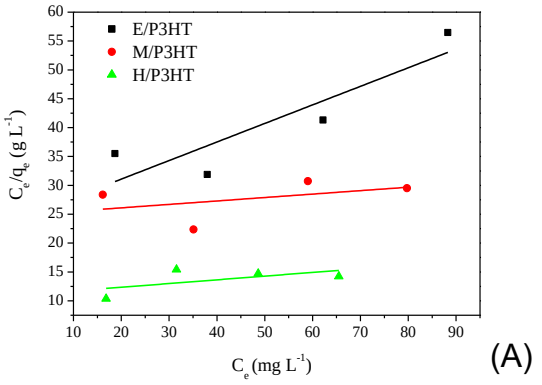
As K_f encontradas para o modelo nos três sistemas E/P3HT, M/P3HT e E/P3HT foram de 3,26 x 10^{-4}; 1,39 x 10^{-1} e 8,147 x 10^{-3} $mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1} respectivamente (Tabela 9), sendo que quanto maior o valor de K_f, maior será a capacidade de adsorção (NETO, 2011; FIL, 2014). Os baixos valores, mas positivos da constante de Freundlich mostraram que ocorreu uma pequena adsorção do P3HT para as 3 morfologias de ZnO, em que o sistema M/P3HT apresentou maior valor para K_f.

Para o modelo proposto, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10, na Tabela 9 foi possível observar para o sistema E/P3HT, n = 0,460, para M/P3HT, n= 1,578 e 0,647 para H/P3HT. Quanto maior o valor de n, mais forte a interação entre o P3HT e ZnO e

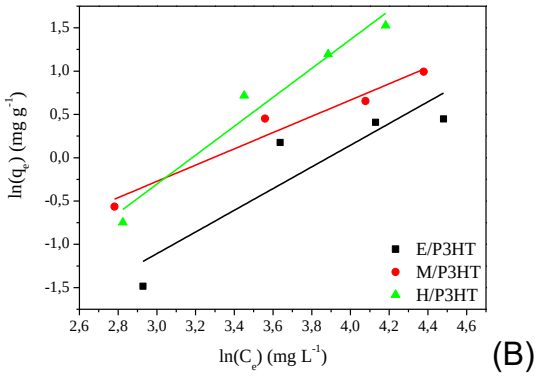
para M/P3HT o valor foi de n = 1,578, indicando que o P3HT apresentou uma adsorção favorável no filme de M, os valores de n menor que 1 para E/P3HT e H/P3HT indicaram processo de adsorção cooperativa em sítios com energias diferentes de ligação (ATKINS, 1970; SINGH, 2000; MINCEA, 2013). A Equação de Freundlich mostra que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é do tipo exponencial, mas as distribuições de energia não são estritamente do tipo exponencial, sendo que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são menos energéticos e a ligação é mais fraca (NASCIMENTO, 2014).

A capacidade máxima de adsorção (q_m) para o modelo de Freundlich foi calculada utilizando a Equação 17 (FIL, 2014). Os valores de capacidade máxima de adsorção (Equação 17) para o P3HT foram de: $q_m(E) = 0{,}355$ mg g^{-1}, $q_m(M) = 1{,}56$ mg g^{-1} e $q_m(H) = 1{,}15$ mg g^{-1}. A capacidade de adsorção do ZnO em solução de P3HT decresceu na seguinte sequência: E < H < M.

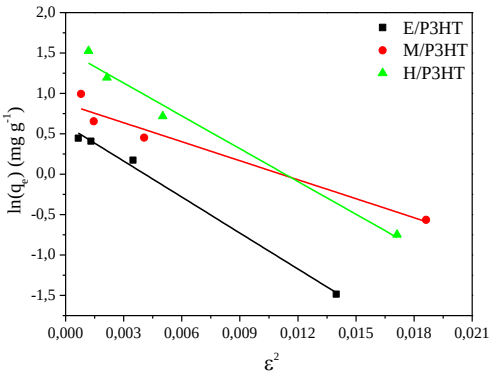
As curvas para todos os modelos de isoterma empregados nos sistemas utilizando o P3OT: E/P3OT, M/P3OT e H/P3OT foram apresentadas nas Figuras 45 A-E.



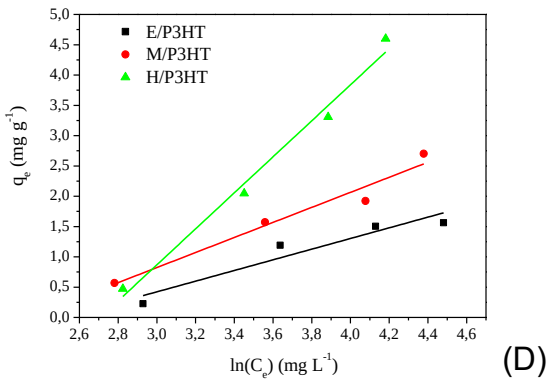
(A)



(B)



(C)



(D)

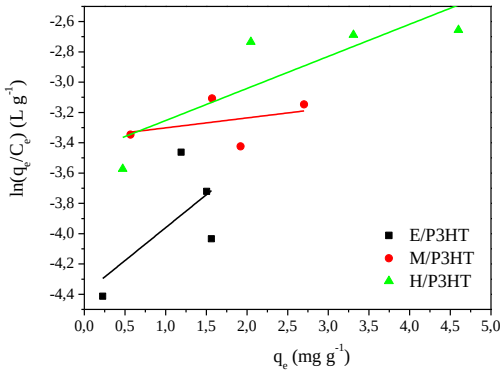


Figura 45. Ajuste dos modelos lineares de isoterma para (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Dubinin-Radushkevich, (D) Temkin e (E) Elovich para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e E/P3OT

Na Tabela 10, foram apresentados os valores dos coeficientes de correlação e os parâmetros das Equações dos modelos utilizados para os sistemas com o P3OT.

Tabela 10. Constantes dos modelos de isoterma para os sistemas E/P3OT, M/P3OT e H/P3OT.

		E/P3OT	M/P3OT	H/P3OT
Langmuir	R^2	0,815	0,667	0,737
	K_l / 10^{-3} (L mg^{-1})	13,527	9,194	15,001
	q_m (mg g^{-1})	3,053	6,052	1,560
Freundlich	R^2	0,914	**0,960**	**0,999**
	K_f ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1})	0,363	0,045	0,044
	n	3,001	1,070	0,902
D-R	R^2	**0,995**	0,958	0,969
	q_m(mg g^{-1})	1,834	2,392	2,578
	K_{dr} (kJ mol^{-1})	148,293	78,375	200,623
Temkin	R^2	0,917	0,870	0,986
	K_t / 10^{-2} (L mg^{-1})	8,041	8,893	6,667
	b (kJ mol^{-1})	2,578	1,742	0,763
Elovich	R^2	0,824	0,432	0,718
	K_e / 10^{-2} (L mg^{-1})	19,401	1,078	0,662
	q_m (mg g^{-1})	0,770	5,099	4,721

Na Tabela 10, foi possível observar que os sistemas M/P3OT e H/P3OT apresentaram os maiores valores de R^2 para o modelo de isoterma de Freundlich, 0,960 e 0,999 respectivamente, mantendo assim o conceito de que os sistemas foram considerados não ideais, em que o ZnO apresentou superfície heterogênea e que a adsorção do P3OT foi em multicamada ocorrendo uma adsorção física favorável (MINCEA, 2013; TING, 2016; FREUNDLICH, 1906; SAMADI, 2015).

As K_f encontradas para o modelo nos sistemas foram K_f (M/P3OT) = 0,045 $mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1} e K_f (H/P3OT) = 0,044 $mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1} (Tabela 10), mostrando que ocorreu uma pequena adsorção do P3OT para as duas morfologias de ZnO e os valores de n (1,070 e 0,902) indicaram que o P3OT possui uma adsorção levemente favorável nos filmes de M e H (ATKINS, 1970; SINGH, 2000; MINCEA, 2013).

A capacidade máxima de adsorção (q_m) do P3OT em ZnO para o modelo de Freundlich foi calculada utilizando a Equação 17, com valores de: q_m(M) = 0, 387 mg g^{-1} e q_m(H) = 0,565 mg g^{-1}.

O sistema E/P3OT foi diferente de todos os outros anteriormente discutidos, pois apresentou valor de R^2 = 0,995 para o modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich. O modelo D-R é aplicado para distinguir se o processo de adsorção foi de natureza física ou química. A isoterma é similar ao modelo de Langmuir, mas não assume superfície homogênea ou energia potencial constante. Na isoterma de Dubinin-Radushkevich (Equação 16), a constante K_{dr} está relacionada à energia média de sorção (U) por meio da Equação 18 (FÁVERE, 2010).

A energia média de sorção é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente. O valor de U pode ser aplicado para determinar se a adsorção ocorre como um mecanismo de adsorção química ou física. Quando E situa-se entre 8 e 16 kJ mol^{-1} a adsorção é um processo químico e quando U < 8 kJ mol^{-1} esse processo é físico (MACIEL, 2013), portanto pode- se considerar que devido ao valor de U (E/P3OT) = 0,058 kJ mol^{-1}, o sistema apresentou mecanismo de adsorção física.

5.10 APLICAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE ZnO: CÉLULA SOLAR

5.10.1 Potencial de circuito aberto (V_{oc})

Na Figura 46, são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto, V_{oc}, para as células solares na ausência de luz, mostrando que todas as células solares apresentaram valores de potenciais de equilíbrio próximos de zero.

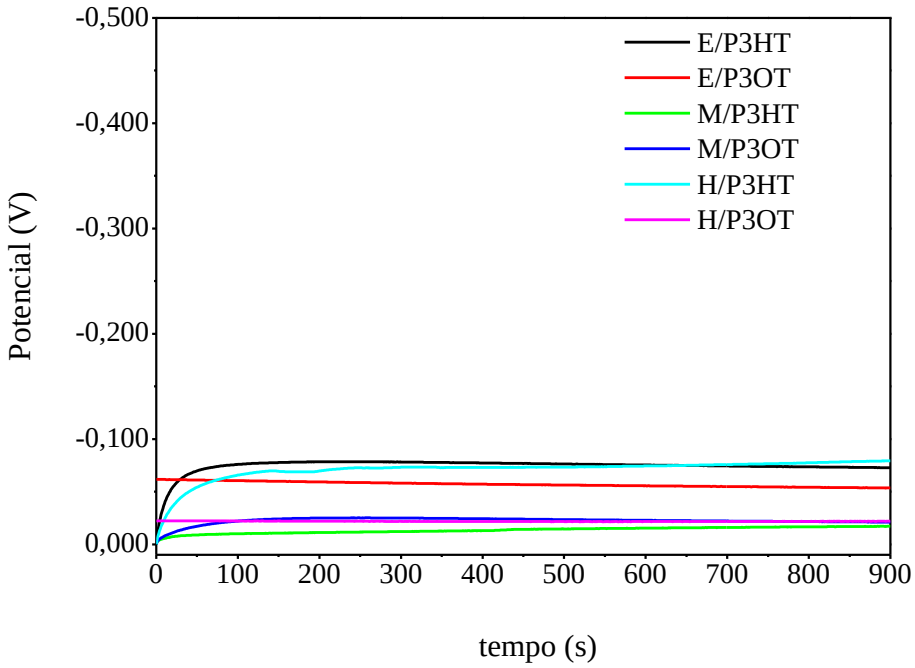


Figura 46. Potencial de circuito aberto obtido na ausência de luz para as células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

Na Figura 47, são apresentadas as curvas de potencial de circuito aberto, V_{oc}, para as células solares na presença de luz, mostrando que todas as células solares apresentaram potenciais de equilíbrio catódico.

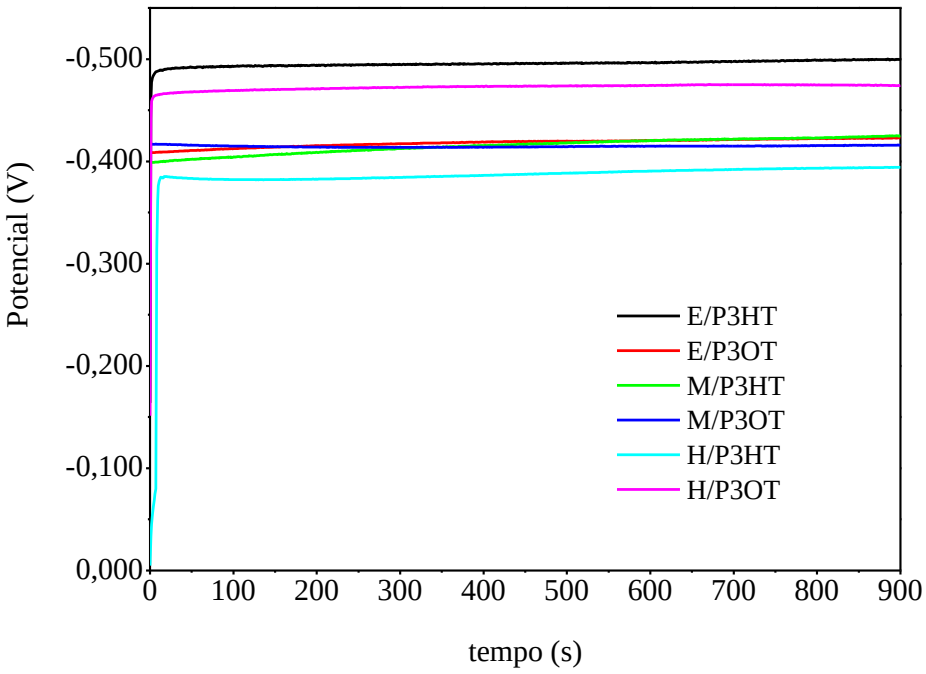


Figura 47. Potencial de circuito aberto obtido sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

O potencial de circuito aberto está diretamente associado aos processos de transferência eletrônica que ocorrem nas interfaces das células solares (DE PAULA, 2014). Os processos de recombinação que acontecem na interface FTO/eletrólito das células fazem com que o valor do V_{oc} seja menor, como observado para a célula H/P3OT, com potencial de -0,394 V. Já para a célula E/P3HT, o valor maior de V_{oc} = -0,499 V indica que os processos de recombinação nesta interface foram diminuídos.

Tabela 11. Valores de potencial de circuito aberto para as células na ausência e presença de luz (100 mW cm^{-2}).

	V_{oc} (V)	
	Ausência de luz	Presença de luz
E/P3HT	-0,072 ± 0,002	-0,499 ± 0,012
E/P3OT	-0,053 ± 0,001	-0,423 ± 0,008
M/P3HT	-0,017 ± 0,003	-0,425 ± 0,010
M/P3OT	-0,021 ± 0,002	-0,416 ± 0,002
H/P3HT	-0,079 ± 0,002	-0,394 ± 0,025
H/P3OT	-0,022 ± 0,004	-0,474 ± 0,018

Foi possível observar o aumento dos V_{oc} em relação à presença de luz (Tabela 11), em que ocorreu um aumento significativo nos valores de V_{oc} para todas as amostras quando estas foram submetidas à incidência de luz, caracterizando assim um processo fotoeletroquímico.

5.10.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A EIE permite a análise dos aspectos estruturais das interfaces presentes nas células solares estudadas, podendo ser possível avaliar o transporte dos elétrons no filme. Os resultados obtidos a partir dos diagramas de Nyquist (no escuro e sob iluminação de 100 mW cm^{-2}), para as células das três morfologias de ZnO e para os dois polímeros P3HT e P3OT, curvas -Z'' vs Z' foram apresentados nas Figuras 48 – 53.

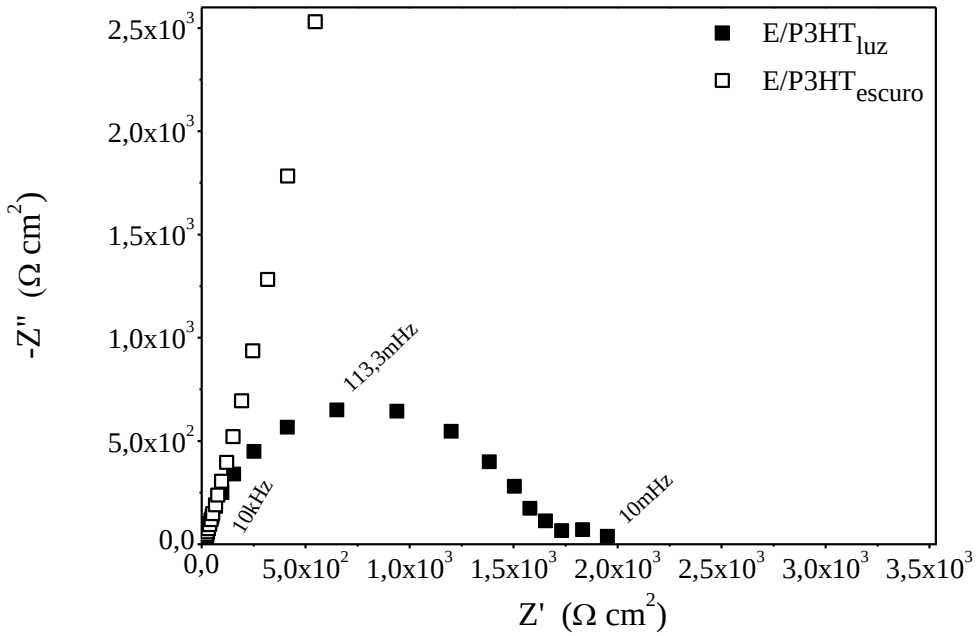


Figura 48. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (□) E/P3HT no escuro e (■) E/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

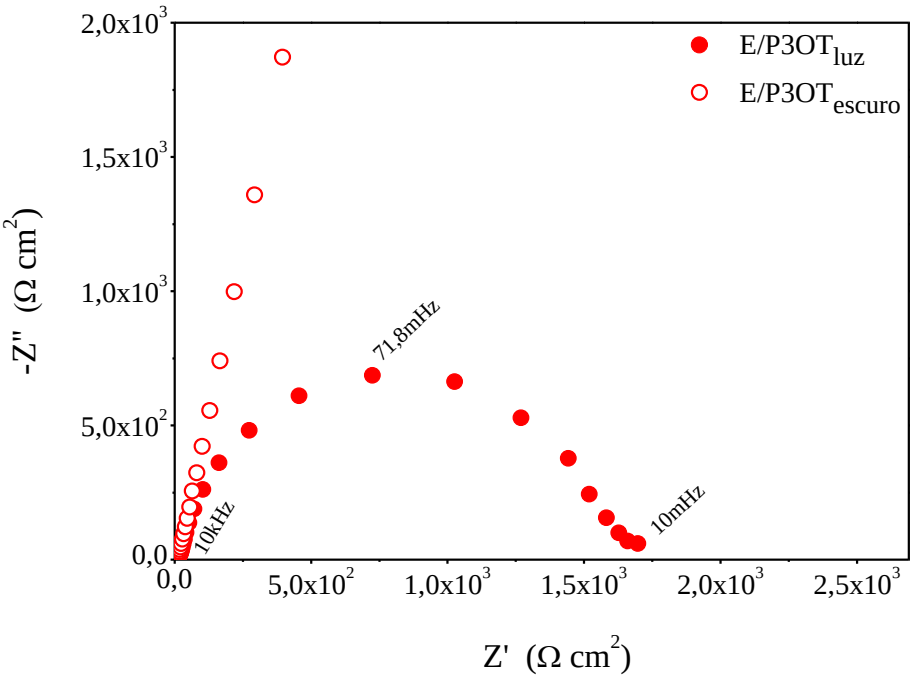


Figura 49. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (**o**) E/P3OT no escuro e (●) E/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

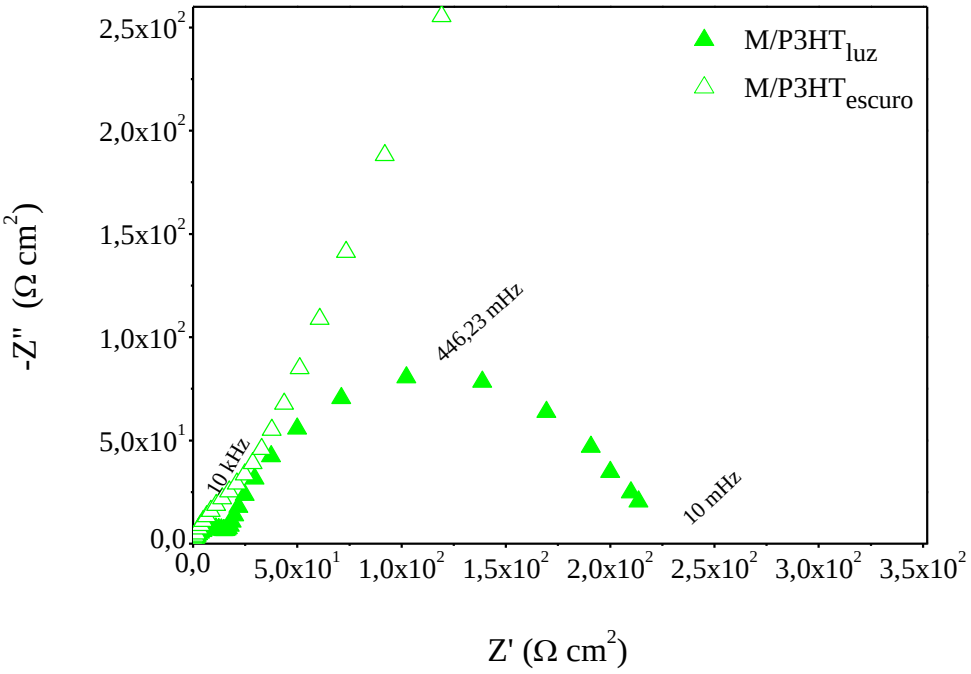


Figura 50. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (Δ) M/P3HT no escuro e (▲) M/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

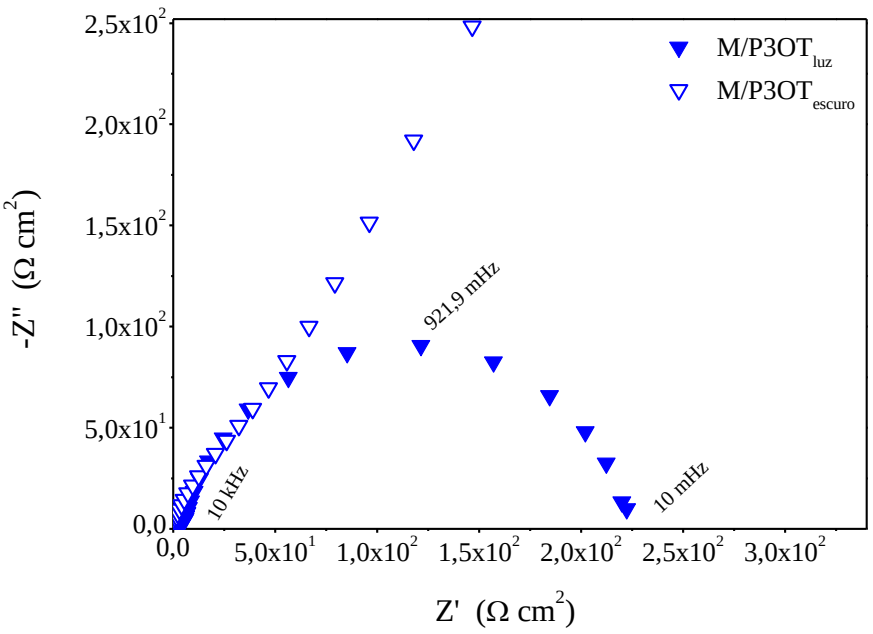


Figura 51. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (▽) M/P3OT no escuro e (▼) M/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

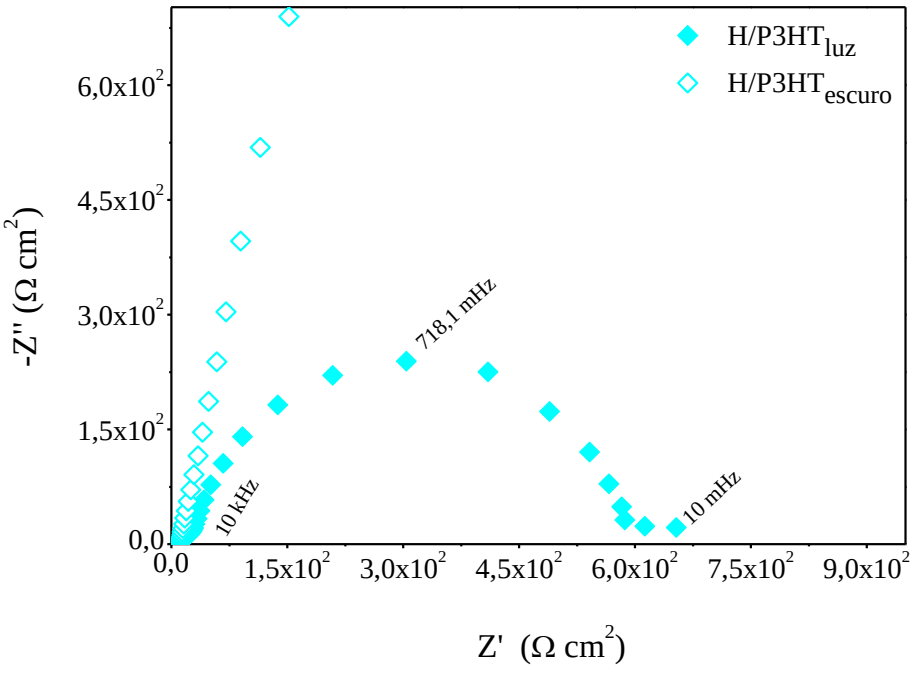


Figura 52. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (◇) H/P3HT no escuro e (◆) H/P3HT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

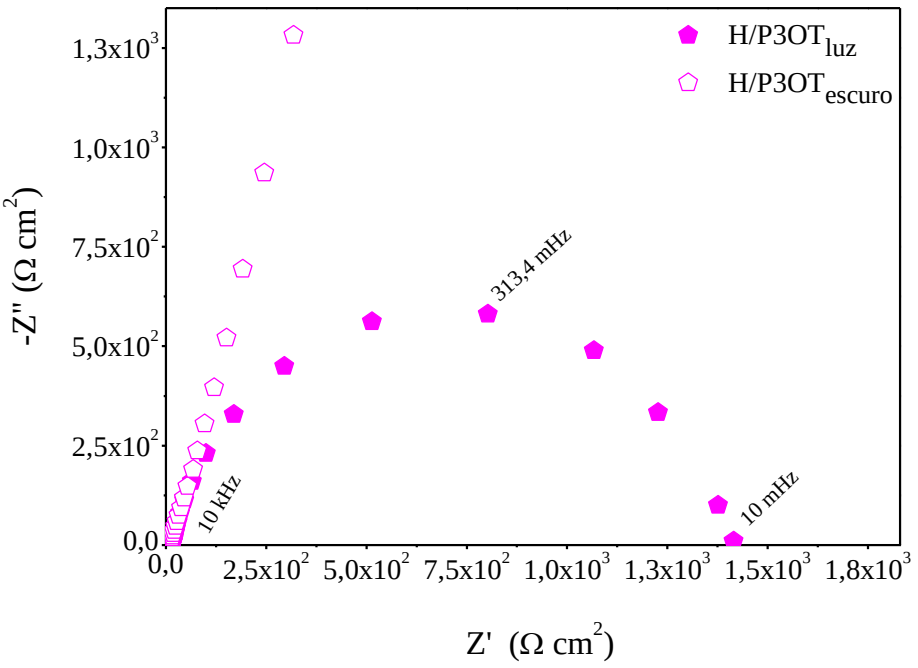


Figura 53. Diagramas de Nyquist obtidos para as células solares de (⬠) H/P3OT no escuro e (⬟) H/P3OT sob iluminação de 100 mW cm^{-2}.

Nas Figuras 48-53, os diagramas de Nyquist mostraram que sob iluminação, as células apresentam caráter menos resistivo e estes resultados evidenciaram as propriedades fotovoltaicas pela redução dos valores de impedância que diminuem em relação ao sistema sem iluminação (escuro).

Foram apresentados na Figura 54, os diagramas de Nyquist para as todas as células estudadas.

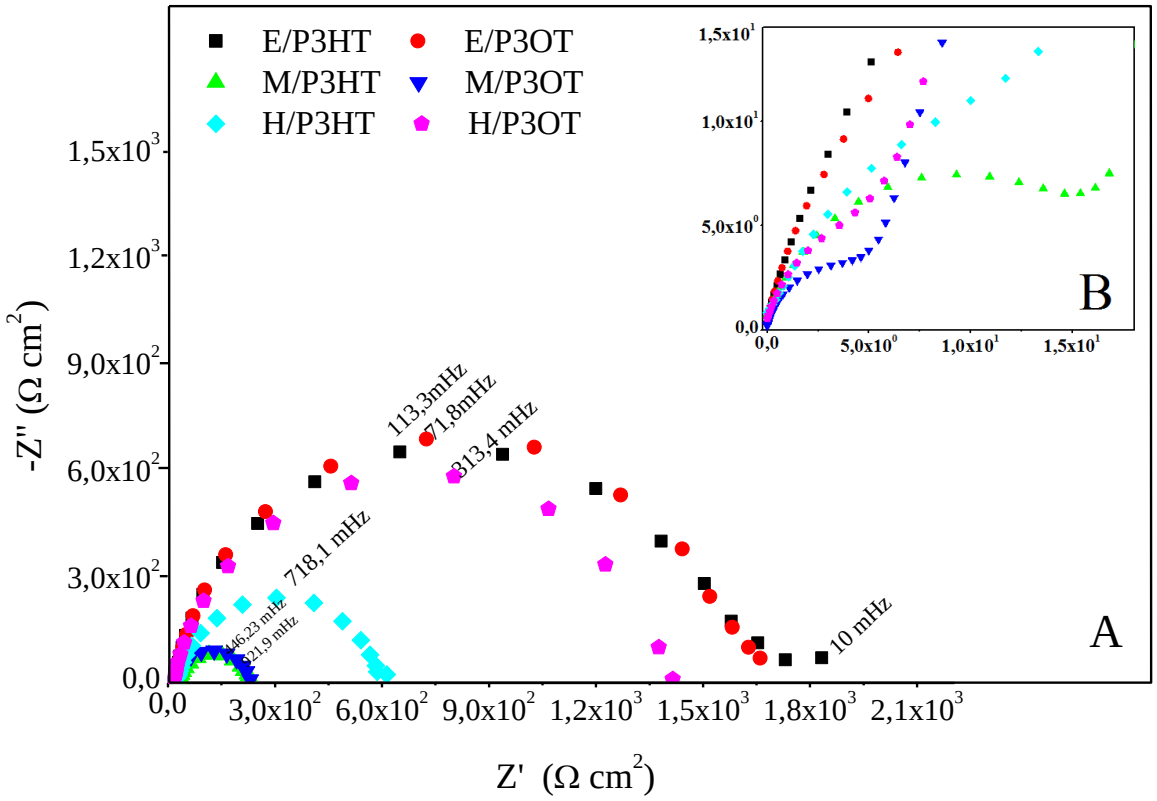


Figura 54. Diagrama de Nyquist obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros (A) e em destaque o aumento da escala (B).

Na Figura 54B, os diagramas de Nyquist mostraram que em altas frequências, o processo que ocorreu para as células solares estudadas foi correspondente à transferência de carga no contra eletrodo de platina (GOES, 2012) e formou um primeiro semicírculo quase imperceptível. O comportamento mais capacitivo a médias frequências, representado pelo semicírculo maior, correspondeu aos processos envolvendo o transporte de elétrons no eletrodo de trabalho ZnO e quando a frequência chegou a valores muito baixos o processo que ocorreu indicou a difusão nerstiana no eletrólito I^-/I_3^-, esse processo de transferência de carga de elétrons com os íons I_3^- ocorreu na interface semicondutor/eletrólito e não foi possível de se observar inteiramente nos diagramas (RHEE, 2011; MAIA, 2016). Para todas as células, foram observadas variações nos diâmetros dos semicírculos que corresponderam às alterações nas resistências a transferência de carga das células. Os semicírculos não foram perfeitos e essas imperfeições podem refletir possíveis dependências da frequência com a condutividade e constante dielétrica (BARSOUKOV, 2005; TUSSOLINI, 2013).

Os valores de resistência à transferência de carga, R_{tc}, aumentam na seguinte sequência:

M/P3HT < M/P3OT < H/P3HT < H/P3OT < E/P3OT < E/P3HT

Considerando que o semicírculo com o menor diâmetro foi da célula M/P3HT, esta célula apresentou a menor resistividade, esse menor valor de R_{tc} foi diretamente relacionada ao aumento de condutividade. As células M/P3OT e M/P3HT apresentaram os menores valores de resistência observada, por meio do diagrama de Nyquist, com resistências na ordem de 200 - 250 **Ω** cm^2, mostrando que as mesmas foram mais fotossensíveis em relação às outras células estudadas (Figura 54A). A célula E/P3HT apresentou a maior resistência devido ao semicírculo de maior diâmetro, visualizado na Figura 54A e confirmado pelo valor de R_{tc} de 1,73 x 10^3 **Ω** cm^2.

Estão apresentados os diagramas de ângulo de fase de Bode na Figura 55.

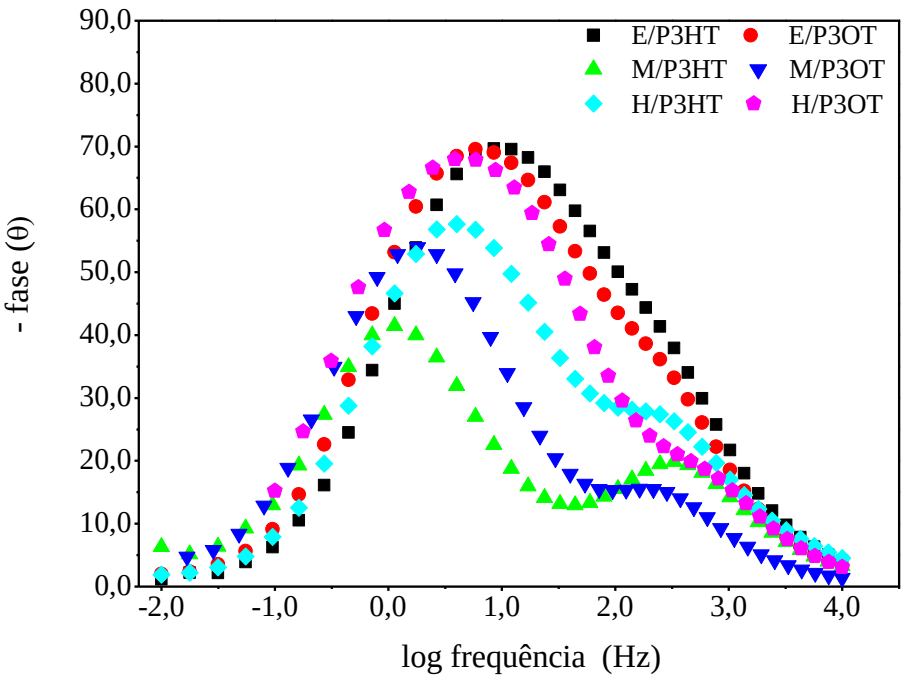


Figura 55. Diagrama de ângulo de fase Bode obtidos sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

Os diagramas de ângulo de fase Bode (Figura 55) apresentam duas constantes de tempo referentes aos picos característicos na relação entre o logaritmo da frequência e a fase da impedância. Para altas frequências o tempo de vida foi elevado devido a supressão da recombinação do contra eletrodo de Pt, sendo que para as células M/P3OT, M/P3HT e H/P3HT

esse pico ficou mais evidente no diagrama com ângulo de fase, estando entre valores de 20 º e 30 °. Na região em que as frequências foram intermediárias, em que o processo correspondeu ao tempo de vida dos elétrons no ZnO, houve um deslocamento no ângulo de fase no pico da constante de tempo, o que significou que quanto menor o ângulo de fase menor a impedância no processo e consequentemente, uma menor resistência no processo de transferência de carga, estando de acordo com o diagrama de Nyquist (Figura 54A), que mostrou que a célula M/P3HT apresentou a melhor resposta em relação a capacidade de transportar elétrons, sendo o ângulo de fase para a célula de 40 ° (RHEE, 2011; MAIA, 2016).

Na Figura 56 foram apresentadas as capacitâncias da dupla camada elétrica (C_{dc}) obtidas a partir da Equação 19, usando os valores de capacitâncias da dupla camada em uma função de frequência (f). Os valores de C_{dc} foram determinados com os dados da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e frequências de relaxação (*f*) obtida nos diagramas de Nyquist (BENTO, 2013). A R_{tc} representa a relação entre corrente e potencial associada com o processo de transferência de carga, a C_{dc} (Equação 19) representa a capacitância associada com a dupla camada elétrica (CARVALHO, 2006).

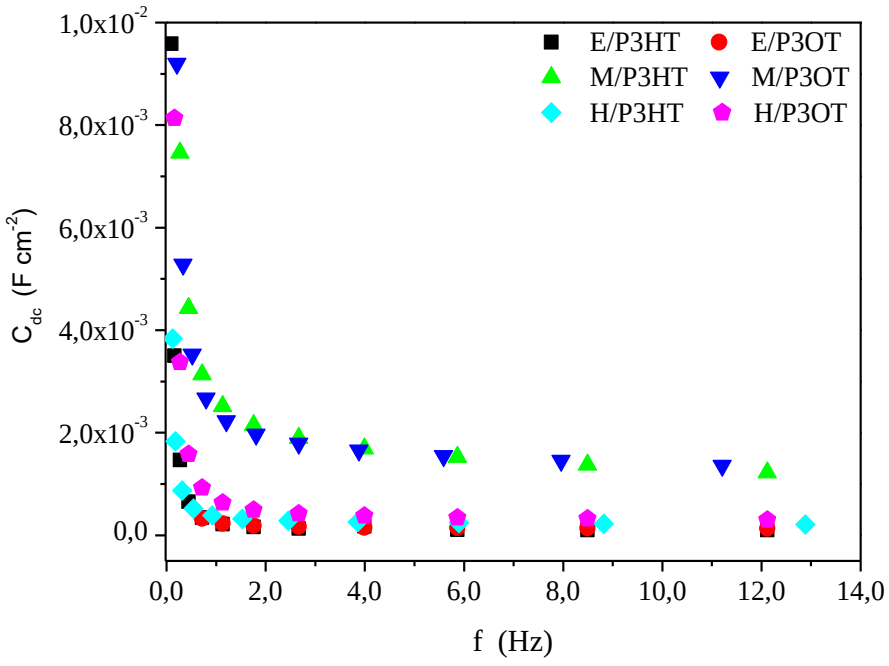


Figura 56. Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) como uma função de frequência (f) para das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

Na Figura 56 foi observada a diminuição da capacitância com o aumento das frequências. As células M/P3OT e M/P3HT apresentaram a maior capacitância em relação às outras células, nos valores de frequência próximos de 1 Hz, com valor aproximado de C_{dc} = 1,8

x 10^{-3} F cm^{-2}, sendo que não houve diferença significativa entre as duas células solares, esse comportamento foi de acordo com o diagrama de Nyquist (Figura 54A), em que foi possível observar a menor resistência para células M/P3OT e M/P3HT. Para frequências próximas de 0,01 Hz, a célula E/P3HT, apresentou o maior valor de C_{dc} com valor de 9,60 x 10^{-3} F cm^{-2}, esse valor pode ser explicado pelo processo difusional do eletrólito, que apareceu no diagrama de Nyquist (Figura 48) e não apareceu para as outras células. Este comportamento das curvas de capacitância e os apresentados nos diagramas de Nyquist, confirmaram a resistência do processo envolvendo o contraeletrodo de Pt na região de altas frequências e mostrou a resistência à transferência de carga na região de médias para baixas frequências, em que ocorreram os processos do eletrodo de trabalho de ZnO (DAMOS, 2004; MAIA, 2016).

5.10.3 Determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos nas células solares

Os parâmetros J_{sc} e $V_{máx}$ apresentados na Tabela 12 correspondem respectivamente, a densidade de corrente e voltagem no máximo de potência de saída da célula, ou seja, $P_{máx} = J_{sc}$ x $V_{máx}$, Os valores de V_{oc} foram obtidos quando J = 0, enquanto que a densidade de corrente de curto circuito, J_{sc}, foi obtida com V = 0. Com esses fatores obtidos foi possível calcular o *fill factor* (fator de forma ou fator de preenchimento), FF, e o rendimento global da célula, η, a partir das Equações 2 e 3, respectivamente (SMESTAD, 2008; MAIA, 2016).

Na Figura 57 são apresentadas as curvas de J versus V para todas as células estudadas.

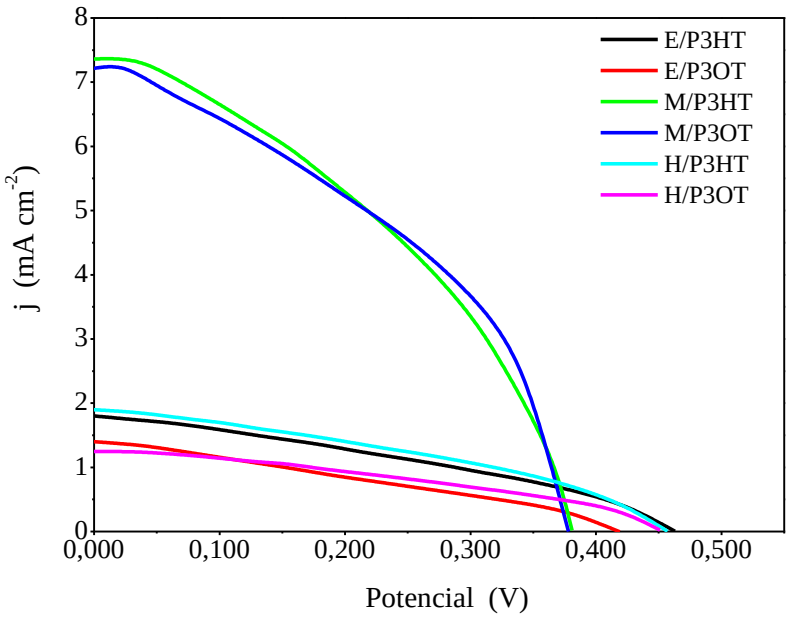


Figura 57. Curvas J-V obtidas sob iluminação de 100 mW cm^{-2} das células solares baseadas em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

Quando a tensão aplicada aos terminais da célula foi nula, a corrente produzida pela célula atingiu o seu máximo, como se pode verificar pela Figura 57, em que as amostras M/P3HT e M/P3OT apresentaram os maiores valores de J_{sc}, sendo 7,38 e 6,98 mA cm^{-2}, respectivamente. A corrente foi associada ao mecanismo de injeção de elétrons e ao transporte de carga dos portadores. Observa-se um aumento significativo da densidade de fotocorrente (J_{sc}) e uma queda no potencial de circuito aberto para as células M/P3HT e M/P3OT.

Foram observados baixos valores de FF, em todas as células (Tabela 12), uma vez que com o aumento do potencial aplicado houve uma diminuição da fotocorrente devido à maior recombinação eletrônica, o que conferiu às curvas J-V (Figura 57) uma queda quase linear da fotocorrente com o potencial aplicado (MAIA, 2016).

Tabela 12. Parâmetros (para iluminação de 100 mW cm^{-2}) obtidos por meio das curvas j-V das células solares em filmes de três morfologias de ZnO e seus respectivos polímeros.

Célula solar	J_{sc} / mA cm^{-2}	$P_{máx}$ / mW	$V_{máx}$/ V	FF	η / %
E/P3HT	1,80	0,83	-0,463	0,337	**0,28**
E/P3OT	1,41	0,59	-0,419	0,335	**0,19**
M/P3HT	7,38	2,81	-0,381	0,393	**1,10**
M/P3OT	6,98	2,63	-0,378	0,422	**1,11**
H/P3HT	1,89	0,86	-0,457	0,300	**0,26**
H/P3OT	1,24	0,56	-0,451	0,371	**0,21**

A maior eficiência global na conversão de energia solar de 1,11% para a célula de M/P3OT, foi comparável com os valores obtidos em células solares baseadas em ZnO nestas mesmas condições de iluminação, sendo que as células estudadas foram usados os polímeros P3HT e P3OT (Tabela 13).

Tabela 13 Parâmetros para iluminação de 100 mW cm^{-2} extraídos da literatura para as curvas J-V das células solares de ZnO.

REF	ZnO	Doador	Área da (cm^2)	J_{sc} (mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η / %
BEEK, 2005	Nanopartículas	MDMO:PPV	1	2,4	0,81	0,59	1,6
RANI, 2008	-	N-719	1	3,63	0,539	0,57	1,11
OOSTERHOUT, 2009	-	P3HT	1	5,2	0,75	0,52	2
BRISENO, 2009	Nanofio	P3HT	1	0,32	0,4	0,28	0,036
GUERIN, 2010	-	N-719	0,25	3,66	0,650	0,70	2,00
TAN, 2011	Nanopartículas	MDMO:PPV	1	2,67	0,82	0,39	0,88
CHEN, 2012	Nanopartículas	P3HbpT	1	2,1	0,83	0,35	0,61
PAUPORTÉ, 2014	-	N-719	1	5,3	0,540	0,73	2,04
ZHONG, 2014	Nanotubos	Z907 (corante) e P3HT	0,16	0,80	0,48	0,55	0,21
IKRAM, 2014	Nanopartículas	P3HT:PCBM	0,40	6,07	0,661	0,54	2,14

Os maiores valores encontrados de J_{sc} e η, para os filmes M, podem estar relacionados às melhores propriedades de transporte eletrônico no filme, este desempenho é causado pelo aumento da condutividade elétrica das partículas, pois a estrutura da superfície do óxido semicondutor, tamanho e forma das partículas e porosidade são todos fatores importantes na otimização do desempenho de células solares. Neste aspecto, a vantagem do ZnO é a de que as modificações nas condições de crescimento em solução podem gerar diferentes morfologias ou estruturas (CHOU, 2007; GONÇALVES, 2008).

Na Figura 58 foram apresentadas as curvas de fotocronoamperometria para todas as células solares estudadas, sendo que as curvas foram obtidas em intervalo de tempo de 60 segundos com luz e sem luz.

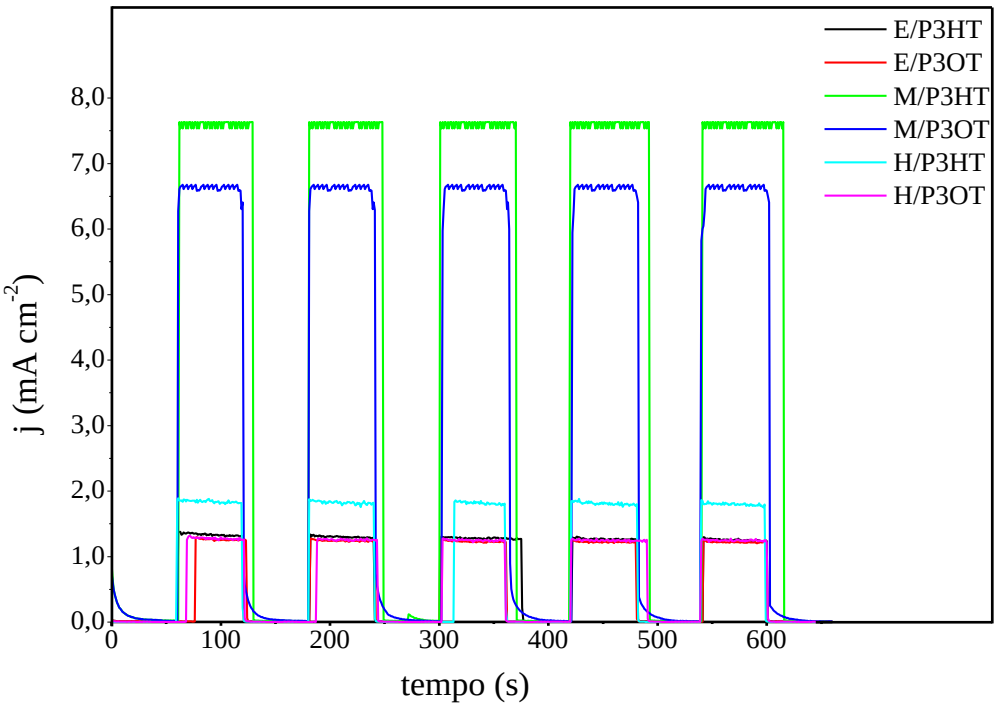


Figura 58. Medidas de fotocronoamperometria para as células solares sob iluminação de 100 mW cm^{-2} com luz ligada e desligada no intervalo de tempo de 60 s.

As medidas de fotocronoamperometria evidenciaram que as células M/P3HT e M/P3OT apresentaram os maiores resultados de densidade de corrente em presença de luz comparadas com as outras células estudadas, chegando a valores máximos de $j_{M/P3HT}$ = 7,38 mA cm^{-2} e $j_{M/P3OT}$ = 6,98 mA cm^{-2} (Tabela 14).

Tabela 14. Valores de densidade de corrente obtidos por fotocronoamperometria sob iluminação de 100 mW cm^{-2}, no tempo de 60 s e 600 s.

	M/P3HT	M/P3OT	H/P3HT	H/P3OT	E/P3HT	E/P3OT
j_{60} (mA cm^{-2})	7,38	6,98	1,86	1,31	1,37	1,28
j_{600}(mA cm^{-2})	7,38	6,98	1,74	1,24	1,22	1,20

De acordo com os valores que foram apresentados na Tabela 14, uma característica importante a ser destacada foi que durante o intervalo de tempo aplicado as células **M/P3HT e M/P3OT** não apresentaram um decaimento nesse valor máximo de densidade de corrente, fato este que ocorreu para as células: H/P3HT, H/P3OT, E/P3HT e E/P3OT sendo que foi possível observar uma queda no patamar máximo de j nas curvas de fotocronoamperometria (Figura 58).

6 CONCLUSÕES

No processo de síntese do ZnO, os parâmetros do meio reacional influenciaram diretamente na morfologia do óxido, sendo que foram obtidas três morfologias diferentes;

Os resultados de fotocronoamperometria mostraram que quanto menor o tamanho das partículas de ZnO maior será a sua efetividade em conduzir corrente elétrica, podendo aumentar a significativamente a eficiência de células solares;

A modelagem utilizando o delineamento experimental mostrou ser eficiente e pode ser usado como estratégia de otimização de processos de produção e controle de tamanho de partículas para o óxido de zinco para aplicação em células solares;

Para os 5 sistemas: E/P3HT, M/P3HT, H/P3HT, M/P3OT e H/P3OT o melhor ajuste do modelo de isoterma no equilíbrio foi para o de Freundlich, mostrando que a superfície do ZnO foi heterogênea e a adsorção do P3HT apresentou caráter físico;

O sistema M/P3HT, apresentou maiores valores dos parâmetros para o modelo de Freundlich, onde K_f, n e q_m, mostraram que o sistema apresentou maior capacidade de adsorção e maior interação do ZnO mosaico com o P3HT.

No estudo cinético da adsorção, os sistemas apresentaram cinética de pseudoprimeira ordem e difusão intrapartícula W-M, onde o P3HT foi conduzido da solução para o ZnO através da adsorção superficial e transferência intrapartícula difusional.

As medidas de EIE e a determinação dos parâmetros fotoeletroquímicos mostram que as células M/P3OT e M/P3HT, apresentaram menor resistência no processo de transferência de elétrons, maiores valores de densidade de corrente, maiores valores de C_{dc} e de rendimento global das células estudas, $\eta = 1,1\%$;

As células solares para todas as morfologias do ZnO com interface envolvendo ZnO/P3HT e ZnO/P3OT, apresentaram resultados satisfatórios para conversão de energia solar em elétrica e uma eficiência relativamente boa para o tipo de células solares estudadas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. De acordo com alguns trabalhos promissores do grupo de pesquisa que estão sendo desenvolvidos, a mistura de óxidos ZnO, TiO_2 e Nb_2O_5 para produção do filme e posterior uso em células solares com interfaces óxido/P3Ats pode ser uma possibilidade para buscar uma melhora nas eficiências das células solares híbridas;

2. Um dos problemas a serem eliminados é o eletrólito líquido utilizado (iodeto/triodeto), desta maneira o desenvolvimento de um eletrólito em gel pode ser uma variável que possibilite a melhora na eficiência da célula solar híbrida.

3. Alguns trabalhos recentes na literatura utilizam moléculas auto-organizáveis (SAM) para aumentar a eficiência das células solares e nesse sentido as SAM poderiam ser aplicadas nas células solares com a interface ZnO/P3ATs em trabalhos futuros.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNALDO J. S.; BASTOS J. B. V.; CRESSONI J. C. VISWANATHAN G. M. Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77–84, 2006.

ALEM, S.; BETTIGNIES, R. NUNZI, J.-M.; CARIOU, M., Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells, Applied Physics Letter, v. 84, p. 2178, 2004.

ANTONI, L. O., Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em heterojunção de P3HT/PCBM e aplicação de materiais plasmônicos, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

AROGUZ, A. Z.; GULEN, J.; EVERS, R. H., Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment, Bioresearches and Technology, v. 99, p. 1503, 2008.

ASHKENOV, N.; MBENKUM, Bundesmann, C.; Riede, V.; Lorenz, M.; Spemann, D., Kaidashev, E. M., Kasic, A., Schubert, M.; Grundmann, M.; Wagner, G., Neumann, H.; Darakchieva, V.; Arwin, H.; Monemar, B., Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, Journal of Applied Physics, v. 93, p. 126, 2003.

ATKINS, P., Physical Chemistry, Oxford University Press,Oxford UK, 1970.

BARCELÓ, I.; LANA – VILARREAL, T.; GÓMEZ, R.; Efficient sensitization of ZnO nanoporous films with CdSe quantum dots grown by sucessive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). Journal Photochem. Photobiol, 220, 47-53, 2011.

BHADRA, S.; KHASTGIR, D., Glass–rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation, Synthetic Metals. v. 159, 2009.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: Acesso em: 15 fev. 2016.

BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R.; Impedance Spectroscopy: theory, experiment, and applications. 2nd edn. John Wiley e Sons, New Jersey, 2005.

BENTO, D. C., MAIA, E. C. R., RODRIGUES, P. R. P., MOORE, G. J., Louarn, G., SANTANA, H., Poly (3-alkylthiophenes) and polydiphenylamine copolymers: a comparative study using electrochemical impedance spectroscopy, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 12, n. 24, p. 4732-4738, 2013.

BARANSKI, A. S.; BENNETT, M. S.; FAWCETT, W. R.; The physical properties of cds thin films electrodeposited from aqueous diethylene glycol solutions, Journal of Applied Physics, v. 54, p. 6390, 1983.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003. 299 p.

BEEK, W. J. E.; WIENK, M. M.; KEMERINK, M. ; YANG, X.; JANSSEN, R. A. J., Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells, The Journal of Physical Chemistry B, v. 109, p. 9505–9516, 2005.

BELAID, H.; M. NOURI, Z. B. AYADI, K. DJESSAS, L. EL MIR, Fabrication and Electrical Properties of Si/Ps/ZnO:In Solar Cell Deposited By Rf-Magnetron Sputtering Based on Nanopowder Target Material, Journal of Science Materials: Materials In Electronics, v. 26, p. 8272-8276, 2015.

BENSAHA, R.; BENSOUYAD, H., Synthesis, Characterization and Properties of Zirconium Oxide (ZrO2)-Doped Titanium Oxide (TiO_2) Thin Films Obtained via Sol-Gel Process, Heat Treatment - Conventional and Novel Applications, Dr. Frank Czerwinski (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/51155., 2012.

BISHT, D.; YADAV, S. K.; DARMWAL, N. S. Computation of interactive effects and optimization of process parameters for alkaline lipase production by mutant strain of Pseudomonas aeruginosa using response surface methodology, Brazilian Journal of Microbiology, v. 44, n. 1, p. 245-252, 2013.

BOX, G. E. P.; WETZ, J.; Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function, Wisconsin: University of Wisconsin, Tec. Report. n. 9, 1973.

BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, R. S. S. F.; HERRERRA, R. Aplicativo para otimização empregando o método simplex sequencial, Acta Scientiarum Technology, v. 22, n. 5, p. 1201-1206, 2000.

BRISENO, A. L.; HOLCOMBE, T. W.; BOUKAI, A. I.; GARNETT, E. C.; SHELTON, S.W.; FRECHET, J. J. M.; YANG, P., Oligo- and polythiophene/ZnO hybrid nanowire solar cells, Nano Letters, v. 10, p. 334–340, 2009.

CARBERY, J. B.; TWARDOSSKI, O. J.; EBERHART, D. K., Clay adsorption treatment of non-ionic surfactants in wastewater, Journal - Water Pollution Control Federation Impact & Description, v. 49, p. 452 – 459, 1977.

CARNEIRO, J. Semicondutores – Modelo matemático da célula fotovoltaica, Escola de Ciências Departamento de Física Campus de Azurém, Universidade de Minho, 2010.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C., Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética, Química Nova, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; ZAIA, D. A. M.; LAURETO, E.; DA SILVA, M. A. T.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. In situ and ex situ spectroscopic study of poly (3-heylthiophene) electrochemically synthesized, Journal Material Science: Materials in Electronics, v. 23, n. 10, p. 1916 – 1921, 2012.

CHEN, W.; CHEN, Y.; LI, F.; CHEN, L.; YUAN, K.; YAO, K.; WANG, P., Ordered microstructure induced by orientation behavior of liquid-crystal polythiophene for performance improvement of hybrid solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells v. 96, p. 266–275, 2012.

CHIANG, T. C. C.; H. FANG; W. K. SHANG; F. C. YANG, The Effect of C60 on the ZnO-Nanorod Surface In Organic–Inorganic Hybrid Photovoltaics. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 95, p. 740, 2011.

CHOU, T. P.; ZHANG, Q.; FRYXELL, G. E.; CAO, G. Z. Hierarchically structured ZnO film for dye-sensitized solar cells with enhanced energy conversion efficiency, Advanced Materials, v. 19, n. 18, p. 2588-2592, 2007.

CHOU, T. P.; ZHANG, Q. F.; CAO, G. Z. Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO_2 dye-sensitized solar cells, Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 18, p. 18804-18811, 2007.

CORREIA, G. A. N., Desenvolvimento de filmes de TiO_2 para aplicação em células solares de Gratzel, Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa, 102 p., 2014.

COSTA, A. C. F. M; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.,; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L., Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2, n.3, p. 14-19, 2007.

CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBANEZ, J. ARTÚS, L.; JIMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. J., Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, Physical Review B, v. 75, p. 165202, 2007.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, Chemistry Reviews, v. 104, p. 3893, 2004.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T.; aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores, Química Nova, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

DE SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; BENTO, D. C.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J., Spectroscopic study of poly(3-alkylthiophenes) electrochemically synthesized in different conditions, Journal Material Science: Materials in Electronics, v. 24, p. 3352-3358, 2013.

DIAS, C. A. C. M.; JÚNIOR, H. R. P. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. Revista Matéria 2006, 11, 267.

DIAS, B. V.; VIOMAR, A.; MAIA, G. A. R.; DETLINGUER, P.; SCREMIN, F. R.; ANTUNES, A. C.; RODRIGUES, P. R. P., Caracterização de Filmes Finos a Base de Estanho Dopados com Nióbio para Células Solares; Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, n. 4, p. 212-222, 2014.

DIAS, B. V.; MATHEUS, A. P. C.; GALLINA, A. L.; RODRIGUES, P. R. P., Produção de Hidrogênio a Partir do Ácido Fórmico Utilizando Eletrodos de Platina, Cobre e Latão; Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 318-330, 2014.

DE PAULA, L. F. ; Dissertação de mestrado, IQ, Universidade Federal de Uberlândia, Síntese e caracterização de filmes de óxidos metálicos nanopartículados para aplicação em células solares sensibilizadas por corante (DSCs), Uberlândia, 2014.

DJURISIC, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y., ZnO nanostructures for optoelectronics: materials properties and device applications, Progress in Quantum Electronics, v. 34, n. 4, p. 191-259, 2010.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V., Equation of the characteristic curve of activated charcoal, Process Academy Science USSR Physical Chemistry Section, v. 55, p. 331, 1947.

ELOVICH, S. Y.; LARIONOV, O. G., Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim., v. 2,p. 209, 1962.

ELIAS, H. G. An Introduction to Plastics. Weinheim: VCH, 1993.

EMIM, S.; SINGH, S.P.; HAN, L.; SATOH, N.; ISLAM, A.; Colloidal quantum dot solar cells. Solar Energy, 85, 1264 – 1282, 2011.

FAN M.; JING Y.; YUE-QIN D.; ZHI-HAO Y.; LI-JIAN B. Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 156, p. 703, 2011.

FAN, J. LI, Z., ZHOU, W., MIAO, Y., ZHANG, Y., HU, J. Dyesensitized solar cells based on TiO 2 nanoparticles / nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance, Applied Surface Science, v. 319, p. 75–82, 2014.

FAN, Z.; LU, J. G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 5, p. 1561-1573, 2005.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S., Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa, Química Nova, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

FIL, B. A.; YILMAZ, M. T.; BAYAR, S.; ELKOCA, M. T., Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay, Brazilian Journal of chemical Engineering, v. 31, p. 171-182, 2014.

FERREIRA, L. L., Estudo espectroeletroquímico de politiofenos substituídos para aplicação em dispositivos eletrocrômicos, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual De Minas Gerais, Departamento De Química, 92 P., 2015.

FREITAS, J. N., Células Fotovoltaicas Híbridas de Polímeros Condutores e Nanopartículas Inorgânicas, TESE DE DOUTORADO, Campinas, São Paulo, 301p. 2009. GREGG, B. A. Excitonic solar cells, J. Phys. Chem. B, v. 107, p. 4688, 2003.

FREUNDLICH, H. M. F., Over the adsorption in solution, Journal Physics Chemistry, v. 57, p. 385, 1906.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V.; SAMBRANO, J. R., Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO^2, depositado via sol-gel, sobre quartzo, Cêramica, v. 55, p. 88-89, 2009.

GAO, P. X.; WANG, Z. L. Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS. Process Journal of Physical Chemistry B 2004, 108, 7534.

GAO, S.; ZHANG, H.; WANG, X.; DENG, R.; SUN, D.; ZHENG, G.;, ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO Nanorods, Journal of Physical Chemistry B, v. 110, n. 32, p. 15847-15852, 2006.

GAZOTTI-JÚNIOR, W. A. Preparação e caracterização da poli(o-metoxianilina) dopado com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações. 1998. 166 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

GIANNOULI, M.; SPILIOPOULOU, F.; Effects of the morphology of nanostructured ZnO films on the efficiency of dye-sensitized solar cells, Renewable Energy, v. 41, p. 115- 122, 2012.

GILES, C. H. MACEWAN, T. H. NAKHWA, S. N. SMITH, D.; Studies in adsorption, Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, Journal of Chemical Society, v.10, p. 3973–3993, 1960.

GIROTTO, E. M. Propriedades eletrocrômicas e fotoeletroquímicas do polipirrol dopado com dodecilsulfato e indigo carmim. 2000. 163 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

GREEN, A. N. M.; PALOMARES, E.; HAQUE, S. A.; KROON, J. M.; DURRANT, J. R. Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO_2 and SnO_2 films, Journal of Physical Chemistry B, v. 109, n. 25, p. 12525-12533, 2005.

GREGG, B. A.; PICHOT, F.; FERRERE, S.; FIELDS, C. L., Interfacial recombination processes in dye-sensitized solar cells and methods to passivate the interfaces, Journal of Physics Chemistry B v. 105, p. 1422, 2001.

GÓES, M. S., Tese de Doutorado, Análise de nanoestruturas por espectroscopia de impedância para células fotoeletroquímicas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

GOMEZ, R.; SALVADOR, P.; Photovoltage Dependence on Film Thickness and Type of Illumination in Nanoporous Thin Film Electrodes according to a Simple Diffusion Model, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 88, 4, p. 377–88, 2005.

GUERIN, V.; MAGNE, C. PAUPORTÉ, T., LE BAHERS, T.; RATHOUSKY, J., Electrodeposited nanoporous versus nanoparticulate ZnO films of similar roughness for dye-sensitized solar cell applications. ACS Applied Materials & Interfaces v. 2, p. 3677-3685, 2010.

GONÇALVES, A. S.; Tese de Doutorado, Células solares de ZnO:Ga nanocristalino sensibilizado por corante, IQ, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

GOPIKRISHNAN, R.; ZHANG, K.; RAVICHANDRAN, P.; BALUCHAMY, S.; RAMESH, V.; BIRADAR, S.; RAMESH, P.; PRADHAN, J.; HALL, J. C.; PRADHAN, A. K.; RAMESH, G. T. Synthesis, Characterization and Biocompatibility Studies of Zinc Oxide Nanorods for Biomedical Application, Nano-Micro Letters, n. 2 v. 1, p. 31-36, 2010.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-Sensitized Solar Cells, Chemical Reviews, v. 110, n. 11, p. 6595 – 6663, 2010.
HANDBOOK, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices, Academic Press, San Diego, USA, 10, 2001.

HASSAN, N. K.; HASHIM, M. R.; AL-DOURI, Y.; Morphology and optical investigations of ZnO pyramids and nanoflakes for optoelectronic applications, optic – international journal for light and electron optics; v. 125, n. 11, p. 2560-2564, 2014.

HARIDOSS, S.; PERLMAN, M. M. Chemical modification of near-surface charge trapping polymers. Journal of Applied Physics, v. 55, n. 5, p. 1332-1338, 1984.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E., Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 381–394, 2007.

HERMINIO, D. F., Desenvolvimento de óxido de zinco nanoestruturado para uso em protetor solar; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 86p., 2012.

HECKTHEUR, L.; KREZRENZINGER, A.; PRIEB, C. W. M. Methodology forphotovoltaic modules characterization and shading effects analysis, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, v. 24, n. 1, 2002.

HU, B.; LIU, B. Applied Surface Science Dye-sensitized solar cells fabricated by the TiO 2 nanostructural materials synthesized by electrospray and hydrothermal. v. 358, p. 412–417, 2015. 28

HUANG Y., MEIDONG L., LI, Z., ZENG Y., LIU S., Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol–gel process, Materials Science and Engineering B, v. 97, n. 2, p. 111 116, 2003.

IKRAM, M. MURRAY, R. NAFEES, M. IMRAN, M. ALI, S. ISMAT SHAH, S., Efficient ternary blended hybrid organic solar cells: fullerene derivative replacement with metal oxide nanoparticles, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, v. 9, n. 3, p. 1271-1276, 2014.

IKRAM, M.; IMRAN, M.; NUNZI; J. M.; ALI, S., Efficient Inverted Hybrid Solar Cells Using Both CuO And P3HT As An Electron Donor Materials, Journal Of Materials Science: Materials In Electronics, v. 26, p. 6478-6483, 2015.

INGANÄS, O. SEVENSSON, M. ZHANG, F. GADISA, A. PERSSON, N. K. WANG, X. ANDERSSON, M. R. Low *bandgap* alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, Appl. Phys. A 79, 31, 2004.

JAGANNATHA A., KOKILA M. K., NAGABHUSHANA H., RAO J. L., SHIVAKUMARA C., NAGABHUSHANA B. M., AND CHAKRADHAR R. P. Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, Spectrochimica Acta Part A, v. 81, 2011.

JAGADISH, C.; PEARTON, S., Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures, Elsevier, 1 Ed, 2006.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics, v. 72, p. 126501, 2009.

JENNINGS, J. R.. Characterization and Modelling of Dye-Sensitized Solar Cells, University of Bath, 2008.

KASHYOUT, A. B., SOLIMAN, M.; EL GAMAL M.; FATHY, M. Preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye-sensitized solar cells, Materials Chemistry and Physics, p. 230-233, 2005.

KAJBAFVALA, A.; SHAYEGH, M. R.; MAZLOUMI, M.; ZANGANEH, S.; LAK, A.; MOHAJERANI, M. S. SADRNEZHAAD. S. K., Nanostructures sword-like ZnO wires: Rapid synthesis and characterization through a microwave-assisted route, Journal of Alloys and Compounds, v.469, p.293, 2009.

KHAN, A. J PAK, Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures, Mater Soc, v. 1, n. 4, p. 5-9, 2010.

KING, R. R.; LAW, D. C.; EDMONDSON, K. M.; FETZER, C. M.; KINSEY, G. S.; YOON, H.; SHERIF, R. A.; KARAM, N. H. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. Applied Physics Letters, v. 90, 2007.

KIM, J. Y. LEE, K. COATES, N. E. MOSES, D.. NGUYEN, T.-Q DANTE, M. HEEGER, A. J. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing, Science v. 317, p. 222, 2007.

KLUBNUAN, S.; SUWANBOON, S.; AMORNPITOKSUK, P., Effects of optical band gap energy, band tail energy and particle shape on photocatalytic activities of different

ZnO nanostructures prepared by a hydrothermal method, Optical Materials, v. 53, p. 134-141, 2016.

KUMAR, B.; KAUSHIK, B. K.; NEGI, Y. S. Perspectives and challenges for organic thin films transistors: materials, devices process and applications. Journal of Materials Science - Materials in Electronics, v. 25, n. 1, p. 1-30, 2014.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American Chemistry Society, v. 40, 1361, 1918.

LEE, S. H. KWON , J. KIM, D. Y. SONG, K. OH S. H., CHO, J. SCHUBERT, E. F. PARK, J. H. KIM, J. K., Enhanced Power Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells with Multifunctional Photoanodes Based on a Three-Dimensional TiO_2 Nanohelix Array, Solar Energy Materials & Solar Cells. v. 132, p. 47–55, 2015.

LIMA, A. Toward an understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study, Journal of Physical Chemistry A, v. 112, p. 8970-8978, 2008.

LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; DE SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C., Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, v. 185, p. 274-284, n. 15, 2012.

LI, S., MEIEROTT, S., KÖHLER, J. M. Effect of water content on growth and optical properties of ZnO nanoparticles generated in binary solvent mixtures by micro-continuous flow synthesis, Chemical Engineering Journal, n. 2, v. 165, 2010.

LI, Y. et al. Ultrathin flexible planar crystalline-silicon/polymer hybrid solar cell with 5.68% efficiency by effective passivation, Applied Surface Science, v. 366, p. 494–498, 2016.

MAO, Q.; ZHANG, L.; HUANG, D.; WANG, D.; HUANG, Y.; XU, H.; CAO, H.; MAO, Z., Preparation and characterization of flame-retardant lamellar $Mg(OH)_2$ thin films on citric acid-treated cotton fabrics, Surface and interface, v. 43, p. 903-912, 2011.

MACHADO, W. S., Memórias orgânicas baseadas em esferas de carbono e transistores de efeito de campo orgânicos de baixa tensão de operação, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, PPGFís, Curitiba, 2011.

MAIA, G. A. R.; VIOMAR, A.; LARSSON, L. F.; DE SANTANA, H.; MAIA, E. C. R.; ANTUNES, A. C., RODRIGUES, P. R. P; Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares, v. 62, p. 91-97, 2016.

MAIA, G. A. R.; LARSSON, L. F.; VIOMAR, A.; MATOS, L. A. C.; ANTUNES, S. R. M.; MAIA, E. C. R.; OLIVEIRA, M. F.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R. P; Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene), v. 27, p. 8271–8278, 2016.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A, Sintese, propriesdades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado; Revista Virtual de química, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MANO, E. B. Introdução a Polímeros. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1990.

MANZOOR, U.; ISLAM, M.; TABASSAM, L.; RAHMAN, S. U. Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitate method. Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures, v. 41, p. 1669, 2009.

MARÇON, R. O. Pré-tratamento da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais e gordura animal. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2010.

MACIEL, G. M.; SOUZA, C. G. M.; ARAUJO, C. A. V.; BONA, E.; HAMINIUK, C. W. I.; CASTOLDI, R.; BRACHT, A.; PERALTA, R. M. Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of Ganoderma lucidum (Curtis) P. Karst and Trametes sp. Chemical Engineering Journal, v. 215–216, p. 331–338, 2013.

MELO, D. Q.; NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, J. T.; BARROS, A. L.; GOMES, E. C. C.; RAULINO, G. S. C.; LONGUINOTTI, E.; NASCIMENTO, R. F., Adsorption Equilibria of Cu^{2+}, Zn^{2+} and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres, Journal of Chemical Engineering Data, v. 58, n. 3, p. 798-806, 2013.

MEULENKAMP, E. A., Electron transport in nanoparticulate ZnO films, Journal of Physical Chemistry B, v. 103, n. 37, p. 7831-7838, 1999.

MINCEA, M.; PATRULEA, V.; NEGRULESCU, A.; SZABO, R.; OSTAFE, V., Adsorption of Three Commercial Dyes onto Chitosan Beads Using Spectrophotometric Determination and a Multivariate Calibration Method, Journal of Water Resource and Protection, v. 5, p. 446-457, 2013.

MITSUDA, K., KIMURA, H., HASHI, T. Evaporation and decomposition of triton x-100 under various gases and temperatures, Journal of Materials Science, v. 24, p. 413 – 419, 1989.

MOHAJERANI, R., Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route, Journal of Crystal Growth, v. 310, p. 3621, 2008.

MORI, M.; CASSELLA, R. J., Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio, Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

MORKOÇ, H. ÖZGUR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

MUÑOZ, M. M., Síntese e caracterização das propriedades estruturasi e morfológicas da nanopartículas de ZnO, Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2013.

NASCIMENTO, U. M., Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético (Fe_3O_4/TiO_2) na degradação de um poluente - modelo: acid blue 9, Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, Sorocaba, 118p., 2013.

NASCIMENTO, R. F. LIMA, A. C. A. VIDAL, C. B. MELO, D. Q. RAULINO, G. S. C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NAKADE, S.; MATSUDA, M.; KAMBE, S.; SAITO, Y.; KITAMURA, T.; SAKATA, T.; WADA, Y.; MORI, H.; YANAGIDA, S., Dependence Of TiO_2 Nanoparticle Preparation Methods And Annealing Temperature On The Efficiency Of Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Physics Chemistry. B. v. 106, p. 10004–10010, 2002.

NELSON, J. The Physics of Solar Cells, Imperial College Press, 2003.

NELSON, J., Organic photovoltaic films, Curr. Opin. Solid State Mat. Sci., v. 6, p. 87, 2002.

NETO, V. O. S.; OLIVEIRA, A. G.; TEIXEIRA, R. N. P.; SILVA, M. A. A.; FREIRE, P. C. T.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F., Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, Bioresources and technology, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.

NOGUEIRA, A.F.; Células Solares de “Grätzel” com Eletrólito Polimérico. Dissertação de Doutorado, Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2001.

OLIVEIRA, H.E. Tecnologia fotovoltaica em filmes finos, Monografia (Pós-graduação Latu Sensu em Formas Alternativas de Energia), Lavras, MG, 2008.

OLIVEIRA, A. L. M., Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 124p., 2009.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M; A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature, v. 353, p. 737 – 740, 1991.

OOSTERHOUT, S. D.; WIENK, M. M.; VAN BAVEL, S. S.; THIEDMANN, R.; JAN ANTON KOSTER, L.; GILOT, J.; LOOS, J.; SCHMIDT, V.; JANSSEN, R. A. J., The effect of three dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells, Nature Materials, v. 8, p. 818–824, 2009.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics, v. 98, n. 4, p. 413011-413013, 2005.

PARUSSOLO, A. L. A. ; IGLESIAS, B. A. ; TOMA, H. E. ; ARAKI, KOITI, Sevenfold enhancement on porphyrin dye efficiency by coordination of ruthenium polypyridine complexes, Chem. Commun., v. 48, p. 6939-6941, 2012.

PAUPORTÉ, T. H.; MAGNE, C., Impedance spectroscopy study of N719-sensitized ZnO-based solar cells, Thin Solid Films, v. 560, p. 20-26, 2014.

PADINGER, F. RITTBERGER, R. SARICIFTCI, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells, Adv. Funct. Mater. n. 13, v. 85, 2003. 29

PANG, Y., LI, X., DING, H., SHI, G. & JIN, L. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid, Electrochimica acta, v. 52, p. 6172–6177, 2007.

PEUMANS, P. UCHIDA, S. FORREST, S., Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films, Nature v. 425, p. 158, 2003.

POPE, M.; SWENBERG, C. E. Eletronic process in organic crystal and polymers. 2 ed. Oxford: Oxford Press, 1999.

POWER, G.P.; PEGGS, D.R.; PARKER, A.J.; the cathodic formation of photoactive cadmium-sulfide films from thiosulfate solutions, Electrochim. Acta, v. 26, p. 681, 1981.

QUIRINO, M. R. DE OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; GAMA, L.; Obtenção do óxido de zinco por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2, p. 106–111, 2014.

RAUTIO J., PERÄMÄKI P., HONKAMO J., JANTUNEN H., Effect of synthesis method variables on particle size in the preparation of homogeneous doped nano ZnO material, Microchemical Journal, v. 91, p. 272-276, 2009.

RANI, S., SURI, P., SHISHODIA, P.K. & MEHRA, R.M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, p. 1639–1645, 2008.

RHEE, S., KWON, W., Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). Korean Journal of Chemical Engineering, n. 28, v. 7, p. 1481–1494, 2011.

RODRÍGUEZ, E. G. Photoelectrochemical chacacterization of dye solar cells based on nanostrutured zinc oxide substrates, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, 237 p., 2011.

RODRÍGUEZ-PÁEZ J. E. tese de doutorado, Estudio de los mecanismos de formación departículas de ZnO com diseño morfológico y dimensional obtenida por el método de precipitación controlada. Universidad Autónoma de Madrid, 1999.

ROKHSAT, E.; AKHAVAN, O., Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation, Applied Surface Science, v. 371, p. 590-595, 2016.

SAMPAIO, M. J. F. Produção de biodiesel por catalise heterogênea. 2008, 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.

SABINE, T. M., HOGG, S. Acta Crystallograph, Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. Detail: v. 25, p. 2254, 1969.

SALEEM, H.; HABIB, A. Study of Band *Gap* Reduction of TiO_2 Thin Films with Variation in GO Contents and Use of TiO_2/Graphene Composite in Hybrid Solar Cell. Journal of Alloys and Compounds, 2016.

SALEH, T. A.; AL-SAADI, A. A., Surface characterization and sorption efficacy of tire-obtained carbon: experimental and semiempirical study of rhodamine B adsorption, Surface & Interface Analysis, v. 47, p. 785–792, 2015.

SAMADI, N.; HASANZADEH, R., Adsorption isotherms, kinetic and desorption on removal os toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent, Journal of applied polymer science, v. 132, n. 11, p. 41642-41655, 2015.

SARMA, D.; DAS, T. M.; BARUAH, S., *Bandgap* Engineering of ZnO Nanostructures through Hydrothermal Growth, ADBU - Journal of Engineering Technology, v. 4, p. 216-218, 2016.

SARICIFTCI, N. S. SMILOWITZ, L. HEEGER, A. J. WUDL, F. Photoinduced electrontransfer from a conducting polymer to Buckminsterfullerene, Science v. 258, p. 1474, 1992.

SEQUEIRA, S. I., Tese de doutorado, DEG, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Células solares sensibilizadas por novos corantes de cumarinas, Lisboa, 2012.

SEOW, Z. L. S. WONG, A. S. THAVASI, V. JOSE, R. RAMAKRISHNA, S. HO, G. W. Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells, Nanotechnology, v. 20, p. 45604, 2009.

SCHMIDT-MENDE, L.; MacMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. Materials Today, v. 10, n. 5, p. 40-48, 2007.

SCHILINSKY, P. WALDAUF, C. BRABEC, C. J.; Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors, Appl. Phys. Lett. v. 81, p. 3885, 2002.

SHAHEEN, S. E. BRABEC, C. J. SARICFTCI, N. S. PADINGER, F. FROMHERZ, T. HUMMELEN, J. C. 2.5% efficient organic plastic solar cells, Appl. Phys. Lett. v. 78, p. 841, 2001.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene, (CH)X, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, v. 578, 1977.

SCHREIBER, F. Structure and growth of self-assemblingmonolayers. Progress in Surface Sciencev. 65, 2000. TANG, W., 2-layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett. v. 48, p. 183, 1986.

SINGH, B.; ALLOWAY, B. J.; BOCHEREAU, J. M., Cadmium sorption behavior of natural and synthetic zeolites, Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 31, p. 2775-2786, 2000.

SILVA, C.; MARTINI, E.; TAVARES, G.; SILVEIRA, T.; OLIVEIRA, M. C.; TEIXEIRA, H. Caracterização físico-química de nanoemulsões catiônicas como sistemas de liberação de oligonucleotídeos. Acta Farmacêutica Bonaerense, v. 25, p. 17-21, 2006.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C.; Nanocompósitos semicondutores ZNO/TIO_2 . Testes fotocatalíticos; Quim. Nova, v. 33, n. 1, 85-89, 2010.

SCHERRER, P.; GÖTTINGER NACHRICHTEN; Mathematical Phyics; 2, p. 98 – 100, 1918.

SHIN, I.; HYUNWOONG, S.; MIN-KYU, S.; JIN-KYOUNG K.; K. P. ; HEE-JE, Analysis of TiO_2 Thickness Effect on Characteristic of a Dye-Sensitized Solar Cell by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, Current Applied Physics v. 10, n. 3, p. 422– 424, 2010.

SMESTAD, G. P.; KREBS, F. C.; LAMPERT, C. M.; GRANQVIST, C. G.; CHOPRA, K. L.; MATHEW, X.; TAKAKURA, H. Reporting solar cell efficiencies in solar energy materials and solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, n. 4, p. 371-373, 2008.

SOUZA, J. F. P., Transporte de cargas em polímeros semicondutores para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 155p. 2014.

SOUZA, V. B.; CERQUEIRA, N. A.; LEITE, V. P. Os desafios da implantação da energia solar no PAC II (Programa de Aceleração no Crescimento, Revista interdisciplinar do pensamento científico, n 1, v. 1, 2015.

SUCHANEK, W. L. Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation. J. Crystal Growth. v. 312, p. 100-108, 2009.

SUNDARAM, K. B.; BHAGFAVAT, G. K. Optical absorption studies in tin oxide films, Journal of Physics D: Applied Physics, v. 14, p. 921-925, 1981.

SUN, K. JING, Y. LI, C. ZHANG, X.F. AGUINALDO, R. KARGAR, A. MADSEN, K. BANU, K. ZHOU, Y.C. BANDO, Y. LIU, Z.W. WANG, D.L., 3d Branched Nanowire Heterojunction Photoelectrodes for High-Efficiency Solar Water Splitting and H_2 Generation, Nanoscale. v. 4, p. 1515–1521, 2012.

TAN, H. R.; ZHANG, X. W.; TAN, F. R.; GAO, H. L.; YIN, Z. G.; BAI, Y. M.; ZHANG, X. L.; QU, S. C., Performance improvement of conjugated polymer and ZnO hybrid solar

cells using nickel oxide as anode buffer layer, Physica Status Solidi A, v. 208, p. 2865–2870, 2011.

TANG, X.; JUESHI Q.; ZHI W.; HUA W.; QING, F.; GAOBIN L., Comparison of Low Crystallinity TiO_2 Film with Nanocrystalline Anatase Film for Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Colloid and Interface Science, v. 330, n. 2, p. 386–91, 2009.

TEMKIN, M. I., Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non-homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. Zh. Fiz. Khim., v. 15, p. 296, 1941.

TING, T. M.; NASEF, M. M.; HASHIM, K., Evaluation of boron adsorption on new radiation grafted fibrous adsorbent containing N-methyl-D-glucamine, Journal of chemical technology and biotechnology, v. 91, n. 7, p. 2131-2142, 2016.

THAVASI, V.; RENUGOPALAKRISHNAN, V.; JOSE R.; RAMAKRISHNA S., Controlled Electron Injection and Transport at Materials Interfaces in Dye Sensitized Solar Cells, Materials Science and Engineering: R: Reports vol. 63, n. 3, p. 81–99, 2009.

THANIHAICHELVAN, M.; SOCKIAH, K.; BALASHANGAR, K.; RAVIRAJAN, P., Cadmium Sulfite Interface Layer For Improving The Performance Of Titanium Dioxide/Poly (3-Hexylthiophene) Solar Cells By Extending The Spectral Response, Journal of Materials Science: Materials In Electronics. v. 26, p. 3558-3563, 2015.

TIAN, Y.; HU, C.; WU, X.; WU, Q.; CAO, C., Time stability of dye-sensitized solar cell based on ZnO spheres aggregates; Solar Energy Materials e Solar Cells; v. 98, p. 83-87, 2012.

TOMEN, F. E.; BANCZEK, E. P.; OLIVEIRA, M. F.; GALLINA, A. L.; RODRIGUES, P. R.P., Chemometric study of production of hydrogen gas, Revista Tecnológica – Edição Especial, p. 93-104, 2015.

TRINDADE, N. M., Investigação das propriedades ópticas de ZnO e ZnO:Al, Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 127 p., 2015.

TUSSOLINI, M.; VIOMAR, A.; GALLINA, A. L.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; RODRIGUES, P. R.P., Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol L-1 H_2 SO_4 to 1 mol L-1 HC, Revista Escola de Minas, n. 66, v. 2, p. 215-220, 2013.

VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; MOURA, C. P.; DE LIMA, A. C.; DIAS, F. S.;VASCONCELLOS, L.; C.; FECHINE, P. B.; NASCIMENTO, R. F., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica, Journal of Colloid and Interface Science, v. 357, p. 466-473, 2011.

VIOMAR, A., MAIA, G. A. R.; SCREMIN, F. R.; KHALIL, N. M.; CUNHA, M.T.; ANTUNES, A.C.; RODRIGUES, P. R. P., Influência do Método de Obtenção de Partículas de Nb_2O_5 Empregadas em Células Solares Sensibilizadas por Corante Compostas de TiO_2/Nb_2O_5, Rev. Virtual Quim., no prelo, 2016.

XIAO, Z.; PENG, F.; LI, X.; ZHANG, R.; HE, W.; ZHOU, T., Surface modification of malonic acid-catalyzed carbon xerogels and their high performance for adsorption of Cu (II) ions, Surface and interface analysis, v. 45, p. 1869-1877, 2013.

YANG, Z.; TANG, X.; LIU, Y. Electrochimica Acta Enhanced performance of dyesensitized solar cells with fl uorine doped nanocrystalline TiO_2 as photoanode. v. 186, p. 151–156, 2015. 30

YANG, X. ALEXEEV, A. MICHELS, M. A. J. LOOS, J. Effect of spatial confinement on the morphology evolution of thin poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene composite films, Macromolecules v. 38, p. 4289, 2005.

YI, G. C.; WANG, C.; PARK, W. I.; ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, Semiconductor Science and Technology, n. 20, p. 22, 2005.

YUAN, Z. L.; FU, M. X.; HUANG, W. D., Air-stable inverted ZnO nanorod arrays/polymer hybrid solar cell, Synthetic Met, v. 185-186, p. 133, 2013.

YUXIN W., XINYONG L., NING W., XIE Q., YONG Y., Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities, Separation and PurificationTechnology, v. 62, n. 3, p. 727-732, 2008.

WANG, Y.; HERRON, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. The Journal of Physical Chemistry, v. 91, p. 5005, 1987.

WANG, X.; DING, Y.; SUMMERS, C. J.; WANG, Z. L.; Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts, Journal Physical Chemistry B., n. 108, p. 8773 – 8777, 2004.

WANG, Z.; HIROSHI, K.; TAKEO, K.; ARAKAWA H.; Significant Influence of TiO_2 Photoelectrode Morphology on the Energy Conversion Efficiency of N719 Dye-Sensitized Solar Cell, Coordination Chemistry Reviews, v. 248, n. 1314, p.1381–89, 2004.

WANG, J. QU, S., ZHONG, Z., WANG, S., LIU, K., HU, A.Fabrication of TiO_2 nanoparticles / nanorod composite arrays via a two-step method for ef fi cient dyesensitized solar cells. 2014.

WANG, Y.; DENG, H.; HUANGFU, C.; LU, Z.; WANG, X.; ZENG, X.; HE, H.;, RAO, H., Research of protein adsorption on the different surface topography of the zinc oxide, Surface and Interface Analysis, v. 47, p. 245 – 252, 2015.

WALTON, A. G. The formation and properties of precipitates, Robert E. Krieger, 1979.

WEINZIERL, D.; TOURAUD, D.; LECKER, A.; PFITZNER, A.; KUNZ, W. Controlled preparation of hollow zinc oxide microspheres from aqueous solution using hexamethylenetetramine and cysteine, Materials Research Bulletin, v. 4, p. 62–67, 2008.

WILLIS, R. L.; OLSON, C.; O'REGAN, B.; LUTZ, T.; NELSON, J.; DURRANT, J. R. Electron dynamics in nanocrystalline ZnO and TiO_2 films probed by potential step chronoamperometry and transient absorption spectroscopy, Journal of Physical Chemistry B, v. 106, n. 31, p. 7605-7613, 2002.

WINDISCH, Jr. C. F.; EXARHOS, G. J.; YAO, C.; WANG, L. et al, Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO, Journal of Applied Physics, v. 101, p. 123711, 2007.

ZAPPIA, S. et al. Rod-coil block copolymer as nanostructuring compatibilizer for efficient CdSe NCs/PCPDTBT hybrid solar cells. European Polymer Journal, v. 78, p. 352–363, 2016.

ZHAO, F. H. ZHENG, J.G. YANG, X. F. LI, X. Y. WANG, J. ZHAO, F. L. WONG, K. S. LIANG, C. L. WU, M. M., Complex ZnO Nanotree Arrays With Tunable Top, Stem And Branch Structures, Nanoscale, v. 2, p. 1674–1683, 2010.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X., Sol–gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity, Advanced Powder Technology, n. 25, p. 372, 2013.

ZHANG, H.; CHENG, K.; HOU, Y.M.; FANG, Z.; PAN, Z.X.; WU, W.J.; HUA, J.L.; ZHONG, X.H.; Efficient CdSe quantum dot sensitized solar cells prepared by a post sinthesys assembly approach. Chem. Commum, 48, p. 11235 – 11237, 2012.

ZHANG, C. JIANG L, TAO L, HUANG Y, HU L. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry Electrochemical investigation of Li + ions in the electrolyte on the performance of dyed Mg 2 + -doped TiO_2 solar cells. v. 321, p. 19–23, 2016.

ZHONG, M.; SHENG, D.; LI, C.; XU, S.; WEI, X., Hybrid bulk heterojunction solar cells based on poly (3-hexylthiophene) and Z907-modified ZnO nanorods, Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 121, p. 22–27, 2014.

ZUPPIROLI, L., SI-AHMED, L., KAMARAS, K., BUSSAC, M.N., ADES, D., SIOVE, A., MOONS, E., GRÄTZEL, M. Physical Journal B. Self-assembled monolayers as interfaces for organic opto-electronic devices. Eur. Phys. J. B v. 11, p. 505–512, 1999.

10 CURRICULUM VITAE

GUILHERME ARIELO RODRIGUES MAIA

TÍTULOS

Mestre em Bioenergia na Área de Biocombustíveis, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2013.

Graduação em Química Licenciatura – Universidade Estadual de Londrina, 2010.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos

Maia, G. A. R.; Larsson, L. F. G. ; Viomar, A. ; Matos, L. A. C. ; Antunes, S. R. M. ; Maia, E. C. R. ; Oliveira, M. F. ; Cunha, M. T. ; Rodrigues, P. R. P. . Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, p. 8271-8278, 2016.

Maia, G.A.R.; Viomar, A. ; Maia, E. R. ; Santana, H. ; Larsson, L. F. G. ; Rodrigues, P. R. P. . Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 62, p. 91-97, 2016.

Viomar, A. ; Maia, G. A.R. ; Scremin, F.R. ; Khalil, N.M. ; Cunha, M.T. ; Antunes, A.C. ; Rodrigues, P. R. P. . Influence of Obtaining Method of Nb2O5 Particles Used in Dye Sensitized Solar Cells Consisting of TiO / Nb O. Revista Virtual de Química, v. 8, p. 889-900, 2016.

Pereria, S. A. L. ; Gallina, A. L. ; Banczek, E. P. ; Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. . Estudo da Produção de Álcool Utilizando como Matéria-Prima a Cyperus esculentus (Tiririca), Revista Virtual de Química, 2016.

Maia, G.A.R. ; Antunes, S. R. M. ; Wenrich Neto, P. H. ; Borba, S. ; Coppo, R. L. ; Borsato, D. . Optimization of the alcoholic fermentation of aqueous jerivá pulp extract. Acta Scientiarum. Technology (Impresso), v. 36, p. 699-705, 2014.

Turcatel, G. ; Antunes, S. R. M. ; Maia, G.A.R. ; Gallina, A. L. ; Rodrigues, P. R. P. . Optimization of Aluminum Anodizing and Coloring Process Employing Organic Pigment. Materials Science Forum (Online), v. 805, p. 137-142, 2014.

Dias, B. V. ; Viomar, A. ; Maia, G.A.R. ; Detlinger, P. ; Scremim, F. R. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. . Caracterização de Filmes Finos a Base de Estanho Dopados com Nióbio para Células Solares. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 212-222, 2014.

Capítulo de livro publicado

Boschen, N. L. ; Takata, N. H. ; Turcatel, G. ; Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. ; Elia, E. D. . Study on the use of natural antioxidant for soybean biodiesel. Materials and technologies for energy efficiency. 1ed.Florida: BronwWalker Press, v. 1, p. 33-37, 2015.

Maia, G.A.R.; Borsato, D.; Arrúa, M. H. P.; Wenrich Neto, P. H.; Antunos, A. C.; Kurchaidt, S. M.; Pereira, J. A. A.; Rodrigues, P. R. P. Antunes, S. R. M. Production of ethanol from jerivá, *Syagrus romanzoffiana*. In: A. Méndez-Vilas. (Org.). Materials and process for energy: communicating current research and technological developments. 1ed.Espanha: Formatex Research Center, v. 1, p. 335-339, 2013.

Patente Registrada

Maia, G.A.R.; Viomar, A.; Rodrigues, P. R. P.; Banczek, E. P.; Sochodolak, P. V.; Cunha, M. T.; Gallina, A. L.; Antunes Junior, O. R.; Oliveira, M. F.; Furstenberger, C. B.; Pereira, J. A. A. Processo De Desenvolvimento De Um Reator Contendo Catalisador A Base De Nióbio E Empregado Para Craqueamento Termocatalítico De Óleo Vegetal. 2013, Brasil. Patente: Privilégio De Inovação. Número Do Registro: BR1020130261963, Data De Depósito: 10/10/2013.

Maia, G.A.R.; Banczek, E. P.; Matos, L. A. C.; Rodrigues, P. R. P. ; Gallina, A. L. ; Pereira, J. A. A. ; Processo De Determinação Da Corrosão De Metais Por Combustíveis E/Ou Biocombustíveis. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130201260, data de depósito: 07/08/2013.

Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. ; Cunha, M. T. ; Cunha, M. T. ; Antunes, A. C. ; Antunes, S. R. M. ; Souza, E. C. F. ; Gallina, A. L. ; Pereira, J. A. A. . Equipamento Dip Coating Automatizado Por Software De Controle Para Gerção De Filmes Finos. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130302473, data de depósito: 25/11/2013.

Maia, G.A.R. ; Viomar, A. ; Rodrigues, P. R. P. ; Banczek, E. P. ; Oliveira, M. F. ; Gallina, A. L. ; Cunha, M. T. ; Furstenberger, C. B. ; Sochodolak, P. V. ; Pereira, J. A. A. . Processo Para Produção De Biocombustiveis Por Craqueamento Termocatalitico Em Reator Fechado De Aço Inoxidavel. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR20130261971, data de depósito: 10/10/2013.

Maia, G.A.R. ; Galli, A. ; Castro, E. G. ; Boschen, N. L. ; Rodrigues, P. R. P. ; Gallina, A. L. ; Pereira, J. A. A. . Processo De Determinação Eletroquímica Do Pesticida Tiofanato Metílico Empregando Eletrodo De Aço Inoxidável Tipo Abnt 304 Com A Superfície Modificada Com Nanoparticulas De Ouro. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130200751, data de depósito: 07/08/2013.

Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. ; Gallina, A. L. ; Banczek, E. P. ; Cunha, M. T. ; Furstenberger, C. B. ; Scremim, F. R. ; Oliveira, D. S. ; Pereria, S. A. L. . Processo de produção simultânea de biodiesel e álcool empregando a cyperus esculentus. 2014, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020140224637, data de depósito: 11/09/2014.

Maia, G.A.R. ; Boschen, N. L. ; Rodrigues, P. R. P. ; Elia, E. D. ; Gallina, A. L. ; Valenga, M. G. P. . 'Processo De Produção De Biodiesel Na Presença De Antioxidante Natural Derivado Do Resíduo Da Cevada Macerada'. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160046394, título: '"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA PRESENÇA DE ANTIOXIDANTE NATURAL DERIVADO DO RESÍDUO DA CEVADA MACERADA"' , Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 01/03/2016.

Maia, G.A.R. ; Matos, L. A. C.; Boschen, N. L. ; Rodrigues, P. R. P. ; Elia, E. D. ; Crisostimo, C; Chuna, M. T., Banczek, E. P.. 2016, Brasil. Patente: Processo Para Produção E Aplicação De Extrato De Resíduo De Cevada Macerada Como Inibidor Verde Para Decapagem Ácida De Materiais Ferrosos; Privilégio de Inovação. Número do registro: BR102016023590-1, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 10/10/2016.

Produção e desenvolvimento de software registrado

Maia, G.A.R.; Gallina, A. L.; Antunes, A. C. ; Souza, E. C. F. ; Cunha, M. T. ; Cunha, M. T. ; Rodrigues, P. R. P. ; Pereira, J. A. A. . Programa De Controle De Dip Coating. 2013. Patente: Programa de Computador. Número do registro: BR512013000757-7, data de registro: 19/07/2013, título: "PROGRAMA DE CONTROLE DE DIP COATING". Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Trabalho em Congresso, Simpósios, Seminários e similares com resumo publicado e/ou na forma oral ou pôster

Maia, G.A.R.; Crisotimo, C. ; Rodrigues, P. R. P. ; Shwans, A. ; Pereira, J. A. A. ; Nascimento, C. A. ; Abreu, L. R. . Normas jurídicas que orientam acordos de cooperação entre universidade-empresa: Alternativas possíveis para fins de transferência de tecnologia. 2015.

Viomar, A. ; Scremim, F. R. ; Cunha, M. T. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. ; Maia, G.A.R. ; Sabino, S. . Tratamento De Superfície Vítrea Utilizando Filmes Finos De Sno2 Para Emprego Em Dispositivos Optoeletrônicos. In: EBRATS, 2015. 15º Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície 4º INTERFINISH Latino Americano.

Tussolini, M. ; Ishikawa, T. ; Gallina, A. L. ; Maia, G.A.R. ; Banczek, E. P. ; Hilicki, J. H. ; Rodrigues, P. R. P. . Estudo Eletroquímico De Revestimento A Base De Óxido De Nióbio Em Liga De Alumínio 3003. In: 15º Encontro e Exposição Brasileira de Tratamentos de Superfície 4º INTERFINISH Latino Americano, 2015. EBRATS 2015.

Pereira, J. A. A. ; Crisotimo, C. ; Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. . Propriedade Intelectual E A Produção Do Etanol. In: Semana de Integração Ensino, Pesquisa e Extensão, 2015, Guarapuava. IV SIEPE, 2015.

Larsson, L. F. G. ; Maia, G.A.R. ; Banczek, E. P. . Moléculas Auto-Organizáveis Aplicadas Na Correção Dos Defeitos De Filmes Finos De Sno2. In: Semana de Integração Ensino, Pesquisa e Extensão, 2015, Guarapuava. IV SIEPE, 2015.

Maia, G.A.R.; Viomar, A. ; Scremim, F. R. ; Antunes, A. C. ; Larsson, L. F. G. ; Rodrigues, P. R. P. . Influence of different morphologies ZnO particles for application in solar cell. In: SBPMat, 2015, Rio de Janeiro. XIV Brazil MRS Meeting, 2015.

Viomar, A. ; MAIA, G.A.R. ; SCREMIM, F. R. ; ANTUNES, A. C. ; RODRIGUES, P. R. P. . The influence of Pechini and hidrothermal methodologies for Nb2O5 particles obtention aiming application in TiO2 / Nb2O5 dye sensitized solar cell. In: XIV SBPMat Brazil Meeting, 2015. XIV Brazil MRS Meeting, 2015.

Boschen, N. L. ; Dias, B. V. ; Takata, N. H. ; Rodrigues, P. R. P. ; Elia, E. D. ; Scremim, F. R. ; Maia, G.A.R. . Study of the Use of Natural Antioxidant to produce Soybean Biofuel. In: The Energy and Materials Research Conference - EMR2015, 2015, Madrid. The Energy and Materials Research Conference - EMR2015, 2015.

Larsson, L. F. G. ; Maia, G.A.R. ; Viomar, A. ; Banczek, E. P. ; Rodrigues, P. R. P. . Sintese de nanoparticulas de oxido de zinco para aplicação em célula solar. In: SBQ sul, 2015, Joinvile. XXII Encontro de Quimica da Região Sul, 2015

Tractz, G. T. ; Viomar, A. ; Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. . Avaliação da espessura de filmes finos de misturas TiO2 e Nb2O5 empregados em células solares sensibilizadas por corantes. In: SBQ Sul, 2015, Joinvile. XXII Encontro de Química da Região Sul, 2015.

Maia, G.A.R.; Larsson, L. F. G. ; Viomar, A. ; Rodrigues, P. R. P. ; Antunes, A. C. ; Scremim, F. R. . Estudo da produção de óxido de zinco para aplicaçãoem célula solar. In: Encontro de docentes e discentes do doutorado associado UEL/UNICENTRO/UEPG, 2015, Guarapuava. VII E(D)3AQ, 2015.

Viomar, A. ; Maia, G.A.R. ; Scremim, F. R. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. . Estudo da aplicação de misturas de óxido TiO2 e Nb2O5 em DSSC. In: VII Encontro de Discentes e Docentes do Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO, 2015, Guarapuava. VII EDAQ, 2015.

Dias, B. V.; Maia, G. A. R; Viomar, A. Scremim, F. R.; Detlinger, P. Antunes, A. C.; Rodrigues, P. R. P.; Caracterização de Filmes finos a base de estanho dopados com nióbio para células solares. II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul. 2014.

Maia, G.A.R. ; Viomar, A. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. Estudo da produção de filmes finos para uso em células solares fotovoltaicas. 6º Encontro de discentes e docentes do doutorado associado em química UEL/UEPG/UNICENTRO. 2014.

Viomar, A. ; Maia, G.A.R. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. .6º Encontro de discentes e docentes do doutorado associado em química UEL/UEPG/UNICENTRO. 2014

Matos, L. A. C. ; Mezzadri, C. F. ; Maia, G.A.R. ; Rodrigues, P. R. P. ; Antunes, A. C. ; Antunes, S. R. M. . Moléculas Auto-Organizáveis Em Filmes Fotovoltaicos. In: 8 Congresso Internacional De Bioenergia, 2013, São Paulo. 8º Congresso Internacional De Bioenergia, 2013.

Maia, G.A.R. ; Viomar, A. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. . Células Fotovoltaicas Com Filmes Finos A Base De Dióxido De Estanho Dopados Com Ta E Nb. In: 5º Encontro De Discentes E Docentes Do Doutorado Associado, 2013, Ponta Grossa. 5º Encontro De Discentes E Docentes Do Doutorado, 2013.

Viomar, A. ; Maia, G.A.R. ; Antunes, A. C. ; Rodrigues, P. R. P. . Filmes Finos A Base De Dióxido De Estanho Dopados Com Sb E Nb Para Uso Em Células Fotovoltaicas. In: 5º Encontro De Discentes E Docentes Do Doutorado Associado, 2013, Ponta Grossa. 5º Encontro De Discentes E Docentes Do Doutorado, 2013.

Pedroso, C. M.; Silva, F. M.; Herrmann, H. W.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P.; Furstenberger, C. B., Produção de hidrogênio atraves da fermentação provida pela escherichia coli utilizando resíduos industriais de biodiesel e de papel e celulose, IV SIPE, 2015.

Pedroso, C. M.; Silva, F. M.; Herrmann, H. W.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P.; Furstenberger, C. B., Caraceterização das melhores condições para a produção de hidrogênio a partir da fermentação de resíduos industriais, XIX SEMANA DE ESTUDOS DAS CIENCIAS BIOLÓGICAS (XIX SEMANA DA BIOLOGIA), 2015.

Silva, F. M.; Pedroso, C. M.; Herrmann, H. W.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P.; Furstenberger, C. B., Produção de etanol a partir de fibras celulósicas e glicerol metabolizados por escherichia coli, IV SIPE, 2015.

Silva, F. M.; Pedroso, C. M.; Herrmann, H. W.; Maia, G. A. R.; Rodrigues, P. R. P.; Furstenberger, C. B., Fermentação de resíduos industriais para obtenção de bioetanol de segunda geração, XIX SEMANA DE ESTUDOS DAS CIENCIAS BIOLÓGICAS (XIX SEMANA DA BIOLOGIA), 2015.

ATIVIDADES ACADÊMICAS ESPECIAIS

Orientação

Orientação acadêmica de graduação em grupo (tutoria EAD)
Tutor UAB/CAPES de Química para Curso de Ciências Biológicas, 2015.

Membro de banca examinadora de graduação:

Maia, G.A.R. Participação em banca de Julian Johan. Estudo Do Efeito Da Temperatura Na Eletrodeposição De Cobre Com Emprego Em Célula De Hull. Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação Em Química) - Universidade Estadual Do Centro-Oeste, 2013.

Maia, G.A.R.; Participação em banca de Camila Nunes De Freitas. Avaliação Da Eletrodeposição De Cobre Em Célula De Hull Com Picos De Elevada Corrente. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. 2013.

Maia, G.A.R.; Participação em banca de Pedro Luiz Guioto Carnagui Furumura. Produção De Etanol Em Unidade Piloto De Destilação. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. 2013

Maia, G.A.R.; Participação em banca de Mayara Soares. Estudo Dos Processos Corrosivos do Alumínio AA 3003 em meio de Biodiesel B100. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. 2016

Maia, G.A.R; Participação em banca de Ana Paula Camargo Matheus; Estudo da inserção de catalisador na produção de gás hidrogênio com eletrodo de baixo custo, Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual do Centro-Oeste. 2016.

Atividades de Capacitação Docente

Curso de Treinamento operacional de microscópio eletrônico de varredura modelo VEJA 3 LMU). Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava. 2013.

Oficina de redação de patentes para pesquidadores das IES do Estado do Paraná. INPI/UNICENTRO/NOVATEC. 2014.

Curso de Marcas e Patentes. NOVATEC/UNICENTRO. 2014.

Curso de treinamento Potenciostato/Galvanostato PGSTAT302N e módulos. METROHM, 2013.

Participação em Congresso, Simpósios e Seminários

Fortec. 2015.

SBPMat.Influence of different morphologies ZnO particles for application in solar cell. 2015.

VII Encontro de docentes e discentes do doutorado associado UEL/UNICENTRO/UEPG. 2015.

III Encontro de Pós-graduandos da UNICENTRO, PROPESP, Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2014.

VI Simpósio de Pesquisa, Pós graduação e Inovação Tecnológica da UNICENTRO, 2014

1º Workshop de Microscopia Eletrônica de Varredura, UNICENTRO / SHIMADZU / TESCAN, 2014.

II Workshop do C-LABMU/UEPG, 2014.

Feira INOVATEC – Feira Nacional de Negócios em Inovação Tecnológica entre empresas, Universidades e Instituições de Pesquisa, 2014.

6º Encontro de discentes e docentes do doutorado associado em química UEL/UEPG/UNICENTRO, 2014.

V Simpósio de Pesquisa, Pós graduação e Inovação Tecnológica da UNICENTRO, 2013

Evento Feira De Inovações e Tecnologia do Paraná, NOVATEC, UNICENTRO, 2014

5º Encontro de discentes e docentes do doutorado associado em química UEL/UEPG/UNICENTRO, 2013.

Estratégias de Inovação para o Estado do Paraná. Fundetec, Cascavel, 2013.

Organização de eventos científicos ou de extensão

MAIA, G.A.R.. 9º FORTEC. 2015.

MAIA, G.A.R.. VII Encontro de discentes e docentes do doutorado associando em química. 2015.

Comissão organizadora da Semana Nacional de Ciência e Tecnologia – Ciência e tecnologia para o desenvolvimento social, SETI/UNICENTRO/NOVATEC, 2014.

Comissão organizadora da Feira nacional de negócios em inovação tecnológica entre empresas, universidades e instituições de pesquisa – INOVATEC. SETI/UNICENTRO/NOVATEC, 2014

Comissão Organizadora evento Estratégias de inovação para o Estado do Paraná. Fundetec, Cascavel. APIESP/REPARTE, 2013.

Docente/palestrante no curso de capacitação: 69211 - FORMAÇÃO EM AÇÃO 2013 - NRE PITANGA. 2013.

Debatedor nas sessões dos trabalhos do evento de extensão " XIX SEMANA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA", 25 a 26 de Setembro de 2014.

Avaliador de Resumos "IV SIEPE – SEMANA DE INTEGRAÇÃO ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO", 26 a 30 de Outubro de 2015.

Outros

Atuação como bolsista

Bolsista Técnico da Fundação Araucária, 2014
Aprovação em concurso público

Concurso Público de Provas e Títulos para provimento do Cargo de Professor de Ensino Superior Não Titular da Carreira do Magistério Público do Ensino Superior do Paraná, UNICENTRO, realizado no período de 9 a 11 de fevereiro de 2015.

Processo Seletivo para Professor Substituto – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Guarapuava, UTFPR , EDITAL nº 005/2016, realizado em 04 de dezembro de 2016.

Teste Seletivo para Admissão de Professores Colaboradores, EDITAL Nº 058/2016-Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, realizado em Outubro de 2016.