**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

LÍVIA MARIA DE CASTRO SOUSA

**Células fotovoltaicas orgânicas do tipo heterojunção de volume fabricadas a
partir de solventes não halogenados**

**São Carlos
2018**

LÍVIA MARIA DE CASTRO SOUSA

Células fotovoltaicas orgânicas do tipo heterojunção de volume fabricadas a partir de solventes não halogenados

Versão Corrigida
(Original na Unidade)

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria.

**São Carlos
2018**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S719c Sousa, Livia Maria de Castro
Células fotovoltaicas orgânicas do tipo heterojunção de volume fabricadas a partir de solventes não halogenados / Livia Maria de Castro Sousa; orientador Roberto Mendonça Faria. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Chave: Células solares orgânicas (BHJ) . 2. Ciclohexanona. 3. P3HT. 4. PTB7-Th. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **LIVIA MARIA DE CASTRO SOUSA.**

Título da tese: "Células fotovoltaicas orgânicas do tipo heterojunção de volume fabricadas a partir de solventes não halogenados".

Data da defesa: 03/08/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Roberto Mendonça Faria**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Dra. **Debora Terezia Balogh**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Prof. Dr. **Neri Alves**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Presidente Prudente)

Aprovado

Profa. Dra. **Marystela Ferreira**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Profa. Dra. **Clarissa de Almeida Olivati**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Presidente Prudente)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus queridos pais, Idelfonso e Mary, meus amados irmãos Iul Brinner e Lígia, pelo imenso amor, confiança e total dedicação a minha formação.

Ao Renato Barbosa, pelo imenso amor, apoio e companheirismo.

A todos aqueles que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal.

AGRADECIMENTOS

Ao Mestre Jesus por todas as bênçãos recebidas, por iluminar meu caminho e me inspirar nas tomadas de decisões, por acalmar meu coração e me permitir encerrar mais este ciclo de realizações.

Aos meus pais, Idelfonso e Mary, meus amados irmãos Iul Brinner e Lúgia que me deram todas as condições, apoio, ensinamentos morais, confiança e principalmente amor para que eu pudesse conduzir minha vida da melhor maneira possível e realizar feitos como este. Amo vocês!

A toda minha família, em especial a minha querida avó Geralda (*em memória*), meu anjo da guarda.

Ao meu noivo Renato, por ter acreditado neste sonho estando comigo em todos os momentos, até mesmo os mais difíceis e desafiadores. Obrigada por sua infinita compreensão, paciência e principalmente, pelos momentos incríveis que vivemos juntos.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, por ter concedido a oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação, pelos conhecimentos científicos transmitidos, pelo excelente apoio, confiança e paciência, agregando à minha formação além do conhecimento acadêmico. Muito Obrigada!

À Dr^a. Débora Terezia Balogh, por todo apoio prestado, pela excelente orientação científica, pela disponibilidade, paciência e amizade demonstrada ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. Douglas José Coutinho e Dr. Bruno Bassi Millan, pelo auxílio e disponibilidade que sempre demonstraram sobre assuntos relacionados à minha pesquisa, e pela amizade construída.

Às secretárias do grupo de polímeros, Rosângela e Simone, e aos técnicos Níbio, Bertho, Ademir, Marcos Felipe e Marcelo por todo suporte, carinho e amizade ao longo desses anos. Obrigada por tudo!

A todos os meus queridos amigos do grupo de polímeros do IFSC, que ao lerem estes agradecimentos saberão o quão grande foi a contribuição deles nesta etapa da minha vida profissional. Muito obrigada pelas conversas descontraídas, orientações mútuas e discussões científicas e não científicas.

Às minhas queridas amigas Luana, Marília, Lúcia, Thaíssa, Fabiana e Maurinha pela amizade verdadeira.

Ao PGrCEM e sua secretaria: Victor Barioto e todos os estagiários.

A CAPES e ao INEO pelo fomento.

•

“O homem é aquilo que ele acredita ser”

- Anton Tchekhov

RESUMO

SOUSA, L. M. C. **Células fotovoltaicas orgânicas do tipo heterojunção de volume fabricadas a partir de solventes não halogenados. 2018.** 160p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A crescente demanda energética mundial vem estimulando pesquisas em novas fontes de energia limpa e renovável e de baixo custo. Nesse contexto, as células solares orgânicas (fotovoltaicos orgânicos – OPVs) destacam-se como uma alternativa promissora no campo dos fotovoltaicos. Por serem fabricadas a partir de soluções eletrônicas, sua fabricação se dá deposição sobre substratos rígidos ou flexíveis, e com isso, também por técnicas de impressão. Muitas moléculas poliméricas têm mostrado excelentes resultados, porém o desempenho das células depende também da morfologia do filme ultrafino da camada ativa, a qual depende do processamento e, sobretudo da atividade dos solventes orgânicos. Até o momento, a maioria dos solventes usados para a fabricação das OPVs de alto desempenho é da classe dos halogenados, como por exemplo, o clorobenzeno e o 1,2-diclorobenzeno. Esses solventes, além de exibirem alto custo de produção, apresentam toxicidade relativamente alta, com impactos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. Visto que a tecnologia dos OPVs está próxima de sua comercialização, a procura por solventes alternativos de baixa toxicidade coloca-se como um desafio a essa área. Neste trabalho, identificou-se por meio dos parâmetros de solubilidade de Hansen, um solvente da classe dos não halogenados e não aromáticos com baixa toxicidade ao ser humano e ambientalmente amigável para ser aplicado como solvente de processamento de células solares orgânicas do tipo heterojunção de volume (BHJ). Para isso, os possíveis solventes foram avaliados segundo os parâmetros de solubilidade de Hansen para os polímeros, P3HT e PTB7-Th, e para as moléculas PC₆₁BM e PC₇₁BM, levando em consideração os critérios de riscos com base na ficha de segurança de produtos químicos. Desse modo, a ciclohexanona foi selecionada por conter as características desejadas para o estudo proposto no presente trabalho. As soluções de P3HT e de PTB7-Th em ciclohexanona foram avaliadas quanto à influência da temperatura das soluções na conformação dos polímeros, a partir da técnica de termocromismo. Os resultados revelam necessidade de aquecimento para que haja uma conformação menos agregada tanto do P3HT quanto do PTB7-Th em solução de ciclohexanona. Os filmes de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM foram depositados pela técnica de spin-coating sobre substratos de vidro e estudos sobre sua morfologia foram realizados por técnicas de imagens de microscopia óptica, AFM e medidas de absorção pela técnica UV-vis, e correlacionadas ao desempenho das células fabricadas. Os resultados obtidos foram promissores uma vez que nesse trabalho conseguimos células de até 5,5 % de eficiência.

Palavras Chave: Células solares orgânicas (BHJ); Ciclohexanona; P3HT; PTB7-Th.

ABSTRACT

SOUSA, L. M. C. **Organic photovoltaic cells bulk-heterojunction manufactured from non-halogenated solvents. 2018.** 160p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The growing global demand for energy has been stimulating research into new sources of clean and renewable energy and low cost. In this context, organic solar cells (organic photovoltaic - OPVs) stand out as a promising alternative in the field of photovoltaics. Because they are manufactured from electronic solutions, it can be deposited on rigid or flexible substrates, facilitating their production by printing techniques. Many polymer molecules have shown excellent results, but the performance of the cells also depends on the morphology of the ultrathin film of the active layer, which depends on the processing and above all the activity of the organic solvents. To date, most of the solvents used in the manufacture of high-performance OPVs belong to the halogen class, for example chlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene. These solvents, in addition to exhibiting high cost of production, have relatively high toxicity, with adverse impacts on human health and the environment. Since the technology of OPVs is close to commercialization, the search for low-toxicity alternative solvents poses a challenge in this area. In this work, Hansen's solubility parameters were used to identify solvents of non-halogenated and non-aromatic class with low toxicity to humans and environmentally friendly, as substitutes of traditional solvents used to process organic solar cells (BHJ). For this, several solvents were evaluated according to the Hansen solubility parameters for the polymers, P3HT and PTB7-Th, and for the molecules PC₆₁BM and PC71BM, taking into account the risk criteria based on the chemical safety data sheet. The solutions of P3HT and PTB7-Th in cyclohexanone were evaluated taking into account the influence of the temperature of the solutions on the conformation of the polymers, using the thermochromic technique. The solutions of P3HT and PTB7-Th in cyclohexanone were evaluated taking into account the influence of the temperature of the solutions on the conformation of the polymers, using the thermochromic technique. The resulted morphology was then correlated with the devices performance. The results obtained were promising since in this work we obtained cells of up to 5.5% efficiency.

Key words: Organic solar cells (BHJ). Cyclohexanone. P3HT. PTB7-Th.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Arquitetura de células solares orgânicas com (A) estrutura de heterojunção planar e (B) heterojunção de volume (BHJ) (rede interpenetrante de mistura de materiais tipo-n e tipo-p). _____ 30
- Figura 2- (A) Mecanismos em dispositivos fotovoltaicos BHJ; (i) Geração de éxciton resultante da absorção de um fóton; (ii) difusão do éxciton para interface doador-aceitador; (iii) dissociação do éxciton em portadores de carga livre; (iv) transporte dos portadores de cargas para seus respectivos eletrodo e posteriormente extração das cargas gerando a fotocorrente. (B) Diagrama de energia simplificado para o princípio de funcionamento de células solares orgânicas BHJ. _____ 32
- Figura 3- Curva (J-V) característica um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} , J_{max} , V_{max} , P_{max} e o FF _____ 34
- Figura 4- (A) Ilustração esquemática da configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^2$ do estado fundamental do carbono e da hibridação sp^2 . (B) Representação da ligação dupla entre dois átomos de carbono. A ligação σ é resultado da sobreposição frontal dos orbitais sp^2 e a ligação π é formada pelos dois orbitais p_z . _____ 36
- Figura 5- Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono. _____ 37
- Figura 6- Diagrama de orbital molecular para moléculas de diferentes comprimentos de conjugação, mostrando que um maior número de átomos conjugados resulta em orbitais π e π^* em forma de banda. _____ 38
- Figura 7- Estrutura química do P3HT. _____ 42
- Figura 8- Estrutura química do PTB7-Th. _____ 43
- Figura 9- Estrutura química do $PC_{61}BM$ a esquerda e do $PC_{71}BM$ a direita. _____ 44
- Figura 10- Estrutura química do aditivo 1,8-Diiodooctano (DIO). _____ 44
- Figura 11- Estrutura química do PEDOT:PSS. _____ 45
- Figura 12- Estrutura química dos solventes utilizados no trabalho. A) o-DCB, B) ciclohexanona e C) CB. _____ 46
- Figura 13- Etapas envolvidas no processo de decapagem do ITO. a) corte e limpeza dos substratos; b) deposição do fotoresiste e aquecimento do substrato; c) exposição UV com uma máscara de sombra sobre os substratos; d) revelação do fotoresiste; e) corrosão do ITO. _____ 51
- Figura 14- Arquitetura final dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (BHJ) de (A) $P3HT:PC_{61}BM$ e (B) $PTB7-Th:PC_{71}BM$ preparados no presente trabalho. _____ 56

Figura 15- Exemplo de uma amostra contendo 6 dispositivo de P3HT:PC₆₁BM com a identificação da área ativa em cada dispositivo. _____ 57

Figura 16- (A) Medidas de absorvância realizada no Espectrofotômetro OceanOptics 4000 com fibra óptica para a solução de P3HT em ciclohexanona 0,01mg/mL para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas. (B) Gráfico da correlação entre o comprimento de onda de máxima absorvância com a variação da temperatura da solução de P3HT em ciclohexanona 0,01 mg/mL. _____ 62

Figura 17- (A) Medidas de absorvância realizada no Espectrofotômetro OceanOptics 4000 de fibra óptica para a solução de PTB7-Th em ciclohexanona 0,01mg/mL para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas. (B) Gráfico sobre a correlação entre o comprimento de onda de máxima absorvância com a variação da temperatura da solução de PTB7-Th em ciclohexanona 0,01 mg/mL. _____ 64

Figura 18- Imagens de filmes preparados a partir de solução de P3HT em ciclohexanona na concentração 10 mg/mL, depositados por spin-coating sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C utilizando diferentes frequências de rotação. _____ 66

Figura 19- Imagens microscópicas de filmes de P3HT depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 1000 rpm (E,F). _____ 68

Figura 20- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes de P3HT preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C. _____ 70

Figura 21- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução P3HT em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas na dimensão de 20,0 µm x 20,0 µm. _____ 72

Figura 22- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona na concentração 20 mg/mL proporção (1:1) aquecida a 130 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C. _____ 75

Figura 23- Microscopia óptica de filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas, nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 1000 rpm (E,F). _____ 77

Figura 24- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C. _____ 78

Figura 25- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas na dimensão de 10,0 µm x 10,0 µm. _____ 81

Figura 26- Imagens de Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, utilizando as frequências de rotação de 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 10,0 µm x 10,0 µm no lado esquerdo e 2,0 µm x 2,0 µm no lado direito da figura. _____ 84

Figura 27- Imagens de Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 130 °C utilizando as frequências de rotação de 500rpm (A e D), 800rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 20,0 µm x 20,0 µm lado esquerdo e 2,0 µm x 2,0 µm no lado direito da figura. _____ 86

Figura 28- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de PTB7-Th em ciclohexanona na concentração 5 mg/mL aquecida a 135 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 135°C. _____ 88

Figura 29- Microscopia óptica de filmes de PTB7-Th depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 2000 rpm (E,F). _____ 89

Figura 30- Espectros de absorção no UV-vis dos filmes de PTB7-Th preparados em diferentes frequências de rotação. _____ 90

Figura 31- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução de PTB7-Th em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 2000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 10,0 µm x 10,0 µm lado esquerdo e 2,0 µm x 2,0 µm no lado direito da figura. _____ 92

Figura 32- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona na concentração 10 mg/mL proporção (1:1) aquecida a 135 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 135 °C. _____ 95

Figura 33- Microscopia óptica de filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 2000 rpm (E,F). _____ 96

Figura 34- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substrato de vidro a 135 °C nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm. _____ 98

Figura 35- Imagens de Altura e Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 135 °C, utilizando as frequências de rotação de 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 2000 rpm (C e F). As medidas de Altura foram realizadas nas dimensões de 10,0 µm x 10,0 µm lado esquerdo e as medidas de Fase nas dimensões 2,0 µm x 2,0 µm, lado direito da figura. 99

Figura 36- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM

com diferentes espessuras da camada ativa. Os dispositivos foram fabricados sobre substratos a 120 °C, a partir de solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1) em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL e temperatura de 130 °C. _____ 102

Figura 37- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM no qual a camada ativa foi depositada sobre substratos em diferentes temperaturas, a partir de solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1) em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL a 130 °C. _____ 104

Figura 38- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM de acordo com a otimização da etapa da deposição da camada ativa: Solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona na proporção (1:1), concentração de 10 mg/mL a 130 °C, os filmes da camada ativa depositados sobre substratos na temperatura ambiente na frequência de rotação de 500 rpm. Cada curva é representada pela média entre seis medidas ao tratamento térmico a diferentes temperaturas durante 5 minutos. _____ 106

Figura 39- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM (1:1) processados a partir de diferentes solventes: ciclohexanona e diclorobenzeno. _ 107

Figura 40- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM proporção (1:1), no qual foram fabricados nas concentração de 10 mg/mL, 20 mg/mL e 35 mg/mL utilizando 5% de DIO. _____ 110

Figura 41- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM depositados por spin coating nas velocidades de rotação de 500 rpm (A), 800 rpm (B) e 2000 rpm (C), preparados nas proporção (1:1) e (1:1,5). _____ 111

Figura 42- FF (A) e PCE (B) calculados a partir da curvas de J-V (Figura 41) em função da velocidade de rotação. _____ 113

Figura 43- Dependência do PCE com a espessura dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM nas proporções (1:1) e (1:1,5). _____ 114

Figura 44- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM que foram depositados a 800 rpm utilizando uma solução na concentração de 10 mg/mL proporção (1:1,5) com 0%, 3%, 5% e 8% de DIO. _____ 116

Figura 45- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM processados a partir de diferentes porcentagens de aditivo (DIO). _____ 118

Figura 46- Imagens de Altura e Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM processados com 0% DIO (A e E), 3% DIO (B e F), 5% DIO (C e G) e 8% DIO (D e H) sobre substratos à 135 °C na frequência de rotação de 800 rpm. A dimensão das medidas foi de 10,0 µm x 10,0 µm. _____ 120

Figura 47- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM (1:1,5) processados a partir de diferentes solventes: ciclohexanona e clorobenzeno. _____ 122

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Parâmetros de solubilidade de Hansen dos polímeros P3HT e PTB7-Th e das moléculas pequenas PC₆₁BM e PC₇₁BM, juntamente com os valores de Ra e RED para a ciclohexanona. _____ 47
- Tabela 2- Parâmetros adotados para o preparo das soluções e do processamento dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente. _____ 49
- Tabela 3- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 20,0 µm x 20,0 µm, dos filmes de P3HT preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro. _____ 74
- Tabela 4- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 10,0 µm x 10,0 µm, dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C, juntamente com seus com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro. _____ 82
- Tabela 5- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 10,0 µm x 10,0 µm, dos filmes de PTB7-Th preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro. _____ 94
- Tabela 6- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 10,0 µm x 10,0 µm, dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro. _____ 100
- Tabela 7- Parâmetros extraídos das curvas de J-V em função da espessura da camada ativa dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM apresentados na Figura 37. _____ 103
- Tabela 8- Comparação dos parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 39 juntamente com seus respectivos valores de espessura. _____ 108
- Tabela 9- Parâmetros extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 40 juntamente com seus respectivos valores de espessura. _____ 110
- Tabela 10- Parâmetros extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 44 juntamente com seus respectivos valores de espessura. ____ 116
- Tabela 11- Comparação dos parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 47 juntamente com seus respectivos valores de espessura. _____ 122

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	25
CAPÍTULO 2- INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Células solares orgânicas.....	29
2.1.1 Princípios de funcionamento de células solares orgânicas (BHJ).....	31
2.1.2 Parâmetros de caracterização de células solares orgânicas (BHJ).....	33
2.2 Semicondutores orgânicos.....	35
2.3 Parâmetros de Solubilidade de Hansen	39
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
3.1 Materiais.....	41
3.2 Seleção do solvente não halogenado e ambientalmente amigável.....	46
3.3 Termocromismo	48
3.4 Preparação dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC ₆₁ BM e PTB7-Th:PC ₇₁ BM utilizando ciclohexanona como solvente.....	48
3.5 Confeção dos dispositivos.....	49
3.5.1 Obtenção e preparação dos substratos - decapagem do ITO	50
3.5.2 Deposição da camada de PEDOT:PSS	51
3.5.3 Deposição da camada ativa	52
3.5.4 Eletrodos metálicos - Cálcio/Alumínio.....	56
3.6 Caracterização elétrica dos dispositivos - Medidas de corrente-tensão (J-V)	56
3.7 Técnicas de caracterização	57
3.7.1 Microscopia óptica e espectroscopia na região do UV-Vis.....	58
3.7.2 Microscópio de Força Atômica – AFM	58
3.7.3 Medidas de espessura.....	58
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 Termocromismo	61
4.2 Formação de filmes de P3HT e da mistura de P3HT:PC ₆₁ BM em ciclohexanona ..	65
4.2.1 Filmes de P3HT.....	65
4.2.2 Filmes da mistura P3HT:PC ₆₁ BM.....	75
4.3 Formação de filmes de PTB7-Th e da mistura de PTB7-Th:PC ₇₁ BM com ciclohexanona.....	87
4.3.1 Filmes de PTB7-Th.....	87

4.3.2	Filmes da mistura PTB7-Th:PC ₇₁ BM.....	94
4.4	Dispositivos (BHJ) fabricados a partir de P3HT e PC ₆₁ BM em ciclohexanona. ...	101
4.4.1	Efeito da espessura na eficiência do dispositivo	101
4.4.2	Efeito da temperatura do substrato na performance do dispositivo.....	103
4.4.3	Tratamento térmico pós deposição da camada ativa de P3HT:PC ₆₁ BM	105
4.4.4	Comparação dos dispositivos de P3HT:PC ₆₁ BM com solventes ciclohexanona e diclorobenzeno	107
4.5	Dispositivos (BHJ) fabricados a partir de PTB7-Th e PC ₇₁ BM em ciclohexanona.	108
4.5.1	Concentração da solução de PTB7-Th e PC ₇₁ BM em ciclohexanona -eficiência do dispositivo	109
4.5.2	Proporção de PTB7-Th e PC ₇₁ BM na camada ativa depositadas.....	111
4.5.3	Aditivo-DIO e desempenho do dispositivo de PTB7-Th:PC ₇₁ BM.	115
4.5.4	Dispositivos de PTB7-Th:PC ₇₁ BM fabricados com ciclohexanona e clorobenzeno.	121
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....		125
REFERÊNCIAS.....		127
ANEXO A - CICLOHEXANONA.....		137
ANEXO B – DICLOROBENZENO.....		145
ANEXO C – CLOROBENZENO.....		153

APRESENTAÇÃO

Este trabalho de doutoramento foi realizado no período de julho de 2013 a junho de 2018, no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. A tese está dividida em 5 capítulos: no **CAPÍTULO 1** estão descritos a motivação e os objetivos do trabalho; no **CAPÍTULO 2** é apresentada uma introdução com os principais tópicos do trabalho e uma revisão bibliográfica; o **CAPÍTULO 3** apresenta os materiais e procedimentos experimentais empregados; o **CAPÍTULO 4** contém os resultados e suas discussões, sendo dividido em 5 partes: medidas de termocromismo, formação de filmes de P3HT e da mistura de P3HT:PC₆₁BM e de filmes de PTB7-Th e da mistura de PTB7-Th:PC₇₁BM em ciclohexanona e, finalmente, a fabricação de dispositivos (BHJ) de P3HT:PC₆₁BM e de PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente de processamento. O **CAPÍTULO 5** encerra a tese com conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1- MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Um dos grandes desafios da sociedade moderna é conciliar o desenvolvimento socioeconômico com a sustentabilidade, ou seja, prover as demandas atuais da sociedade, sem prejudicar a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades. A geração de energia possui direta correlação com tal desafio. Previsões mostram que entre 2010 e 2040 haverá uma crescente demanda na geração de energia elétrica, chegando a valores próximos de 56% (ABDMOULEH; ALAMMARI; GASTLI, 2015). No entanto, o mercado de energia está enfrentando alguns desafios, tais como a limitação das reservas de combustíveis fósseis, o aumento da população, crescimento econômico, escassez de água, etc.

Para superar a incerteza entre a oferta e a procura de energia no futuro levando em consideração os riscos da mudança climática global devido ao gás de efeito estufa (GEE) e de outros poluentes provenientes da queima excessiva de combustíveis fósseis, muita atenção foi orientada para as fontes de energias renováveis (SOLANGI et al., 2011). Atualmente, a incorporação de quantidades crescentes de energia renovável em sistemas de energia tornou-se uma característica do panorama global de energia. Metas para a implantação de energias renováveis vêm sendo implantadas em vários países. Cerca de 170 países adotaram pelo menos um tipo de meta de energias renováveis até ao final de 2015, o que representa mais de quatro vezes o número de 2005. Além disso, 146 países estabeleceram políticas de energia renovável para apoiar suas metas visando alcançar resultados específicos que incluem o abrandamento das mudanças climáticas, acesso à energia, segurança energética, saúde pública e desenvolvimento econômico (GRIFFITHS, 2017).

O desenvolvimento de fontes renováveis como a biomassa, energia hidrelétrica, a energia geotérmica, a energia solar fotovoltaica, e a energia eólica mostram que já são capazes de competir com a energia baseada em combustíveis fósseis. Nesse sentido as energias solar e eólica são particularmente as mais significantes do ponto de vista econômico (INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY - IRENA, 2015). O custo médio dos módulos solares fotovoltaicos (PV) caiu quase 80% entre 2009 e 2014 e os custos médios das turbinas eólicas diminuíram quase 33% no mesmo período (IRENA, 2015). Apesar destas reduções drásticas de custos, a IRENA prevê que até 2025 o custo das energias solares e eólicas diminuirá ainda mais em relação aos níveis observados em 2015 (IRENA, 2016). Portanto, entre as diferentes fontes de energias alternativas e renováveis a energia solar surge

como uma alternativa promissora em virtude de seu grande potencial energético e impacto negativo sobre o meio ambiente. A incidência de radiação solar interceptada pela Terra é cerca de 180 petawatts, ou seja, mais de dez mil vezes o consumo atual do planeta (PARIDA; INIYAN; GOIC, 2011). Uma das melhores maneiras de se aproveitar a energia solar é através da tecnologia fotovoltaica. Essa tecnologia permite a conversão direta da luz do sol em eletricidade (efeito fotovoltaico). Em 2011, a energia solar foi responsável por 0,5% da demanda global de eletricidade (VANHECKE, 2015). De acordo com o relatório da International Energy Agency (IEA), realizado em 2017, a energia solar fotovoltaica está entrando em uma nova era. Nos próximos cinco anos, a energia solar fotovoltaica irá mostrar o maior crescimento anual entre as energias renováveis, ficando acima da energia eólica e hídrica (IEA, 2017). Portanto, o incentivo à busca de células solares de baixo custo deve ser ainda maior nos próximos anos. Uma opção promissora de energia fotovoltaica é a célula solar orgânica (DAYNEKO; HENDSBEE; WELCH, 2017). Essa classe de dispositivo fotovoltaico utiliza materiais orgânicos como componentes ativos para absorção de luz solar, geração e transporte de cargas livres. O uso de camadas ativas orgânicas permite o processamento por solução, viabilizando a fabricação em substratos leves, flexíveis e de grande área, utilizando a técnica de impressão por *roll-to-roll* (ZHAO et al., 2015).

Um conceito geralmente usado para estrutura da camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPVs) é a heterojunção de volume (BHJ), que consiste de uma rede interpenetrante de dois materiais, um polímero conjugado como um doador de elétrons e um derivado de fulereno como um aceitador de elétrons. Essa estrutura bifásica, nanoestruturada, aumenta em muito a área de contato entre as fases, doadora e aceitadora, aumentando o desempenho da célula (ZHAO et al., 2016). A separação de fases criada durante a formação da camada ativa é decisiva para a eficiência no transporte e separação de cargas no dispositivo (MACHUI, 2014). Com isso, as células solares orgânicas de heterojunção de volume (BHJ) tornaram-se as mais estudadas na área dos OPVs e são consideradas de última geração (DAYNEKO; HENDSBEE; WELCH, 2017). A formação de fases durante o processo de secagem da camada ativa é predominantemente influenciada pela escolha correta do solvente de processamento. Estes são geralmente solventes que oferecem uma boa solubilidade para os materiais que compõem a camada ativa (polímeros conjugados e derivados de fulereno), o que simultaneamente garante a formação de uma nanoestrutura desejada na arquitetura BHJ. No entanto, até o momento, a maioria dos solventes usados para fabricar OPVs de alto desempenho (> 10 %) são halogenados, como por exemplo, clorobenzeno (CB), 1,2-diclorobenzeno (*o*-DCB), cloronaftaleno (CN), etc (ZHAO et al., 2016). Esses solventes não existem na natureza, e sua

produção requer passos sintéticos relativamente caros em sua síntese (CHUEH et al., 2013). Além disso, existem sérias preocupações sobre os impactos adversos desses solventes à saúde humana e ao meio ambiente, sendo um fator desfavorável à fabricação de OPVs em larga escala (CHUEH et al., 2013). Portanto, com o alcance de eficiências (PCEs) acima de 10 %, o passo a seguir em direção à produção em larga escala é a diminuição da toxicidade durante o processamento de OPVs.

Nesse sentido, trabalhos publicados utilizando solventes não halogenados vêm chamando atenção de pesquisadores e ganhando espaço na área de OPVs (CHUEH et al., 2013; MCDOWELL; BAZAN, 2017; SYNOOKA; HOPPE, 2014; ZHANG et al., 2016; ZHAO et al., 2015). Os solventes não halogenados apresentam baixas toxicidades quando comparados aos solventes halogenados, o que pode viabilizar uma possível aplicação no processamento de painéis solares em grande área, especialmente para fins comerciais. No entanto, quando comparados aos solventes halogenados, os não halogenados geralmente produzem morfologias BHJ menos favoráveis por apresentarem baixa solubilidade aos componentes da camada ativa: os polímeros conjugados e os derivados de fulereno. Essa baixa solubilidade limita o desempenho desejável dos dispositivos (LIN; PAN; TSAI, 2010). É bom ressaltar que solventes da classe dos não halogenados, como tolueno e xileno, possuem grau de toxicidade semelhante aos solventes halogenados, *o*-DCB e CB, respectivamente (VANHECKE, 2015). Portanto, surge a necessidade de se encontrar solventes de baixa toxicidade sem prejudicar a eficiência das OPVs hoje fabricadas. Atualmente, existem poucas ferramentas que permitem realizar um mapeamento computacional de possíveis solventes para uma dada aplicação. Um dos critérios que vêm sendo utilizado para identificar novos solventes para o processamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos são os parâmetros de solubilidade de Hansen (BURGUÉS-CEBALLOS et al., 2013; PARK et al., 2011). Esses parâmetros, de certo modo, quantificam e separam as interações existentes em uma determinada substância ou solvente. Assim, por similaridade, semelhante dissolve semelhante, pode-se inferir possíveis solventes e não-solventes. No entanto, esse método ainda não é totalmente preditivo, e a confirmação por caracterização experimental é de extrema importância (MCDOWELL; BAZAN, 2017). Diante do exposto, o objeto da pesquisa neste trabalho de doutoramento é identificar, através dos parâmetros de solubilidade de Hansen, um solvente da classe dos não-halogenados e não aromáticos com baixa toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente para ser aplicado como solvente de processamento de células solares orgânicas do tipo heterojunção de volume (BHJ- *Bulk-Heterojunction*).

CAPÍTULO 2- INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Células solares orgânicas*

Células solares vêm sendo muito estudadas desde a década 1950 quando Calvin Fuller, um químico dos Bell Laboratórios (Bell Labs), desenvolveu as primeiras células solares usando silício cristalino (CHAPIN; FULLER; PEARSON, 1954). Atualmente, as células solares de silício, pertencente à tecnologia dos inorgânicos, é de grande relevância no mercado global (aproximadamente 90 %) (BATTAGLIA; CUEVAS; WOLF, 2016), por apresentarem eficiências de conversão de energia superior a 25 % (YOSHIKAWA et al., 2017). No entanto, o processamento dessa classe de dispositivos apresenta desafios relacionados principalmente aos elevados custos de fabricação (REDDY et al., 2014). Diante disso, as células solares orgânicas, denominadas de células solares de terceira geração, foram desenvolvidas com objetivo de permitir a fabricação de dispositivos com novas funcionalidades (por exemplo, flexibilidade mecânica, resistência a impactos e transparência óptica) a custos reduzidos podendo ser processados com grandes áreas, que são condições difíceis de serem alcançadas com o silício (FACCHETTI, 2011).

A classe de dispositivos fotovoltaicos orgânicos surgiu no final do século XX, décadas após as primeiras pesquisas com os fotovoltaicos inorgânicos. A descoberta dos polímeros eletrônicos no ano de 1977, por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger (DERIVATIVES; LOUIS; MACDIARMID, 1977) foi o primeiro passo em direção aos OPVs. Por essa descoberta eles receberam o prêmio Nobel de química em 2000, pois propiciaram um novo campo de pesquisa, a da eletrônica orgânica. Quando comparado aos materiais inorgânicos, os polímeros semicondutores possuem algumas características que os tornam interessantes para aplicação em camada ativa de dispositivos em geral, especialmente os fotovoltaicos. De maneira geral os polímeros permitem processamento rápido e simples, podendo ser depositados por diferentes técnicas, em quantidades relativamente pequenas. Além disso, os polímeros podem ser processados por solução o que viabiliza imprimir células solares com grandes áreas sobre substratos flexíveis (HUANG et al., 2014), sendo um dos principais atrativos para a indústria de tecnologias emergentes.

O primeiro avanço significativo na área de fotovoltaicos orgânicos (OPVs) ocorreu em 1986 quando Tang e colaboradores descobriram que maiores eficiências, cerca de 1%, podem

ser alcançadas usando uma estrutura de duas camadas, composta por dois eletrodos, filmes finos de moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons reunidas em uma célula (TANG, 1986). O início da década de 90 foi muito favorável para o crescimento da pesquisa na área de OPVs. Heeger, Sariciftci e colaboradores construíram o primeiro fotovoltaico orgânico baseado em heterojunção planar (Figura 1 (A)) envolvendo o polímero MEH-PPV e um derivado do fulereno, o C60 (SARICIFTCI et al., 1993). Entretanto, os dispositivos com essa estrutura apresentaram eficiências muito baixas, que estão correlacionadas com o curto tempo de vida dos éxcitons, já que seu comprimento de difusão é de aproximadamente 10 nm (WANG et al., 2011). Como consequência, apenas cerca de 10 % dos éxcitons gerados alcançam a interface D-A durante sua vida útil (DEIBEL; DYAKONOV, 2010). Para evitar a recombinação dos éxcitons, a espessura da camada ativa deve ser muito fina (~ 20 nm), sendo insuficiente para uma absorção óptica efetiva (DOU et al., 2013).

Figura 1- Arquitetura de células solares orgânicas com (A) estrutura de heterojunção planar e (B) heterojunção de volume (BHJ) (rede interpenetrante de uma mistura de material doador e aceitador de elétrons).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A fim de contornar esse problema, o grupo de Heeger, em 1995, demonstrou que é possível a transferência muito rápida (abaixo de ps) de elétrons entre um polímero conjugado e derivados de fulereno. A partir dessa descoberta um novo conceito de dispositivo foi elaborado, o da heterojunção de volume (BHJ) (YU; HEEGER, 1995). Em uma célula solar (BHJ) a camada ativa consiste de uma mistura interpenetrante de materiais doadores e aceitadores de elétrons como mostram a Figura 1(B). Assim, a heterointerface é distribuída ao longo de todo o volume da camada ativa o que permite a dissociação dos éxcitons antes de sua recombinação. Ou seja, eles alcançam a interface por difusão, e lá ocorre a separação de

cargas, por processos de difusão e troca de carga que são mais rápidos que o da recombinação. Desde então, a eficiência (PCE) de células solares orgânicas (BHJ) tem aumentado constantemente devido ao contínuo progresso na compreensão dos mecanismos operacionais dos dispositivos, associada ao avanço no desenvolvimento de novos materiais (LI et al., 2017). Atualmente, a eficiência record de células solares orgânicas baseada na arquitetura de heterojunção de volume (BHJ) é de 10,42% (SUN et al., 2018).

2.1.1 Princípios de funcionamento de células solares orgânicas (BHJ).

O sistema de produção de energia fotovoltaica consiste da conversão da radiação solar em energia elétrica através de dispositivos fotovoltaicos (CHOE et al., 2013). O principal critério que distingue o princípio de funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos dos inorgânicos é que, após a absorção de um fóton por um material inorgânico, são criados instantaneamente portadores de carga livre, enquanto que no caso de material orgânico, é gerado um par elétron-buraco, denominado éxciton molecular, o qual pode dissociar-se gerando portadores de cargas livre (GREGG; HANNA, 2003). O mecanismo de geração de fotocorrentes em células solares orgânicas baseados na arquitetura de heterojunção de volume (BHJ) geralmente consiste de quatro etapas básicas, que estão demonstradas na Figura 2 (DEIBEL; DYAKONOV, 2010). A Figura 2(A) mostra esquematicamente os processos fundamentais da geração de fotocorrentes em uma célula solar orgânica (BHJ). Os mesmos processos são descritos em um diagrama de energia simplificado na Figura 2(B).

Figura 2- (A) Mecanismos em dispositivos fotovoltaicos BHJ; (i) Geração de éxciton resultante da absorção de um fóton; (ii) difusão do éxciton para interface doador-aceitador; (iii) dissociação do éxciton em portadores de carga livre; (iv) transporte dos portadores de cargas para seus respectivos eletrodo e posteriormente extração das cargas gerando a fotocorrente. (B) Diagrama de energia simplificado para o princípio de funcionamento de células solares orgânicas BHJ.

Fonte: Adaptado de Deibel e Dyakonov (2010).

O mecanismo de conversão de radiação solar em eletricidade por uma célula solar orgânica (BHJ, inicia-se com a absorção de um fóton pela camada ativa, especificamente na região que contém o polímero conjugado (DEIBEL; DYAKONOV, 2010), promovendo um elétron do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO-Highest occupied molecular orbital) ao orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO-Lowest unoccupied molecular orbital), enquanto deixa o portador de carga positiva ou "buraco" no HOMO. O par elétron-buraco formado é limitado pelas forças de atração de Coulomb, que conduz à formação de um estado excitado, ou seja, ocorre a formação de éxciton (BASSI, 2017). O éxciton se difunde até a interface entre o material doador e aceitador, região onde vai ocorrer a dissociação do mesmo (BARBOUR et al., 2008). O material aceitador de elétrons é geralmente escolhido por apresentar alta afinidade eletrônica, pois fornecer a energia necessária para a dissociação do éxciton em portadores de cargas livres. Atualmente a classe de materiais com as melhores propriedades aceitadoras são os derivados de fulerenos (IMAHORI, 2007). Uma vez que os portadores de cargas livres são gerados, eles são transportados através da rede contínua D/A nas suas respectivas fases, a fim de alcançar os eletrodos e serem extraídos. A fotocorrente resultante é assim gerada pelas cargas extraídas: os buracos deixam o dispositivo através do ânodo, os elétrons são extraídos pelo cátodo, Figuras 2(A) e 2(B). Para o transporte efetivo de

transportadores de carga para os eletrodos correspondentes, são necessários caminhos de percolação ininterruptos da fase doadora e aceitadora. Percursos de percolação descontínuos, pela presença de impurezas e outros fatores externos, como oxigênio e água, influenciam a nanomorfologia da mistura D/A que causa desequilíbrio no transporte de carga e consequentemente no desempenho geral do dispositivo fotovoltaico (KARUTHEDATH, 2015).

Em resumo, é fundamental compreender os quatro processos físicos do princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica BHJ, e com isso estudar métodos para melhorar a eficiência do dispositivo. Como por exemplo, aumentar a absorção da luz solar da camada ativa, melhorar a morfologia da camada ativa para aumentar a eficiência da difusão do éxciton, otimizar a diferença de energia entre o material doador e o aceitador de elétrons, melhorar e equilibrar as mobilidades de transporte de cargas livres na fase doadora e aceitadora, etc. (KE, 2017).

2.1.2 Parâmetros de caracterização de células solares orgânicas (BHJ).

As informações mais importantes sobre a funcionalidade de uma célula solar são fornecidas através de medidas de corrente-voltagem sob iluminação, onde se aplica um potencial e observa-se uma corrente gerada, obtendo-se então uma curva de corrente em função do potencial (J - V). A Figura 3 ilustra curvas hipotéticas característica de uma célula solar orgânica (BHJ) medida na ausência de luz e sob iluminação. Trata-se de uma representação do comportamento mais próximo do ideal de um dispositivo fotovoltaico. A curva no escuro representa a resposta para um diodo retificador onde a corrente elétrica na tensão direta aplicada é muito superior à da reversa. Sob iluminação, a curva é deslocada para o terceiro e quarto quadrante, onde $J < 0$. Isso significa que após a exposição solar, os fótons absorvidos, proporcionam a formação de pares elétron-buraco que produzem uma corrente contrária à corrente no escuro o que contribui para o deslocamento da curva (BASSI, 2017).

Figura 3- Curva (J-V) característica um dispositivo fotovoltaico ideal, no escuro e sob iluminação, indicando os parâmetros V_{oc} , J_{sc} , J_{max} , V_{max} , P_{max} e o FF

Fonte: Adaptado de Canestraro (2010).

Com base na curva J - V sob iluminação, Figura 3, os parâmetros fotovoltaicos como a densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}), densidade de corrente máxima (J_{max}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), tensão máxima (V_{max}), potência máxima (P_{max}) e fator de preenchimento (FF – *Fill factor*) são determinados. A determinação desses parâmetros de caracterização é de extrema importância, pois permite o estudo, qualificação e a comparação entre dispositivos fabricados através de diferentes materiais, proporções, metodologias, etc. (BORGES, 2015).

O V_{oc} é definido como a tensão na qual a densidade de corrente é nula, denominado de condição de circuito aberto. Em células solares orgânicas (BHJ), o V_{oc} é principalmente relacionado à diferença do nível de energia entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador (QI; WANG, 2012). Além disso, V_{oc} também pode depender da função trabalho dos eletrodos (BRABEC et al., 2002) e da razão doador/aceitador (PENG et al., 2008). O J_{sc} é definido como a corrente existente sob voltagem externa nula (condição de curto-circuito). O J_{sc} está diretamente relacionado com a eficiência de conversão de fótons em portadores de cargas livres e com a mobilidade dos portadores de cargas nas fases doadora e aceitadora (YAMAMOTO, 2014). O ponto onde o dispositivo produz o máximo de potência é representado por P_{max} . Os valores da tensão e da corrente neste ponto são definidos como tensão de potência máxima (V_{max}) e de densidade de corrente de potência máxima (J_{max}),

respectivamente. O produto entre J_{max} e V_{max} é representado como um retângulo cinza na Figura 3. O fator de preenchimento (FF) corresponde à quantidade máxima de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica. Seu valor pode ser determinado através da razão entre a potência máxima $(JV)_{max}$ fornecida pelo dispositivo e a potência teórica ($J_{sc}V_{oc}$) do mesmo, indicadas na Figura 3, ou seja:

$$FF = \frac{(JV)_{max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1)$$

O FF é, portanto, um indicador da qualidade de uma célula fotovoltaica. Na verdade, representa o desvio do comportamento da curva J - V sob iluminação da idealidade, ou seja, é uma medida de quanto da área descrita por J_{sc} e V_{oc} é preenchida pela área descrita por J_{max} e V_{max} (ARSHAK, 2013). Outro parâmetro muito importante e de maior interesse em dispositivos fotovoltaicos é a eficiência de conversão de potência, PCE (do inglês - Power Conversion Efficiency). Esse parâmetro descreve o desempenho de uma célula solar e é expresso pela máxima potência elétrica gerada pelo dispositivo (P) e a potência da luz incidente (P_{in}). Em termos do fator de preenchimento (FF), a expressão para o cálculo de PCE é:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_0} \quad (2)$$

2.2 Semicondutores orgânicos

Os dispositivos fotovoltaicos são classificados como orgânicos, por apresentarem na região da camada ativa materiais orgânicos com propriedades de semicondutores. Os semicondutores orgânicos podem ser divididos em materiais doadores e aceitadores de elétrons. Os polímeros conjugados são usados como materiais doadores de elétrons, por apresentar baixo potencial de ionização. As moléculas orgânicas pequenas, normalmente um derivado de fulereno, são usadas como materiais aceitadores de elétrons por apresentar alta afinidade eletrônica. A condutividade de semicondutores orgânicos é baseada no caráter tetravalente do carbono e na presença de sistemas *conjugados*, isto é, ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de carbono, que leva à formação de elétrons π

deslocalizados que permite a foto-absorção, a geração e o transporte de cargas nestes materiais (GUNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). A configuração eletrônica do átomo de carbono, no estado fundamental, é $1s^2 2s^2 2p^2$, onde a camada de valência é composta por 4 elétrons que estão distribuídos em pares na camada 2s e na camada 2p. Os orbitais da última camada hibridizam como consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons do orbital 2s com o orbital 2p levando a três diferentes estados de hibridização: sp^3 , sp^2 ou sp . O estado mais comum é o sp^3 , em que todos os elétrons participam de ligações covalentes simples (σ).

Em compostos condutores à base de carbono, é energeticamente favorável a hibridização sp^2 , ou seja, os orbitais 2s e 2p formam três orbitais sp^2 energeticamente iguais que estão localizados em um plano com geometria trigonal plana, e um orbital remanescente p_z que se encontra perpendicular e esse plano (ZUSAN, 2014). A sobreposição dos orbitais sp^2 entre carbono-carbono e carbono-hidrogênico, da origem a ligação σ e os orbitais p_z não hibridizados formam uma ligação π entre dois átomos de carbono, formando assim a dupla ligação, Figuras 4 (A) e 4 (B).

Figura 4- (A) Ilustração esquemática da configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^2$ do estado fundamental do carbono e da hibridização sp^2 . (B) Representação da ligação dupla entre dois átomos de carbono. A ligação σ é resultado da sobreposição frontal dos orbitais híbr sp^2 e a ligação π é formada pelos dois orbitais p_z .

Fonte: (A) Adaptada de Zusan (2014) e (B) Coutinho (2015)..

As ligações simples, ou ligações σ , são associadas aos elétrons localizados, que forma a espinha dorsal (em inglês backbone) de uma molécula ou de um polímero. Já as ligações duplas, que apresentam uma ligação π e outra σ , os elétrons da ligação π são deslocalizados, e essa deslocalização pode se estender ao longo de toda cadeia da macromolécula (BRÜTTING; RIEB, 2008). A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular “ligante” e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular “antiligante” (* indica ligações antiligantes). Com a

sobreposição dos orbitais sp^2 de dois átomos de carbono, ocorre à formação dos orbitais ligantes (σ) ocupados e antiligantes (σ^*) desocupados. A Figura 5 apresenta os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono.

Figura 5- Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono.

Fonte: Yamamoto Diniz (2014)

Conforme ilustrado na Figura 5, o caráter localizado das ligações simples, ou ligações σ , requer uma grande quantidade de energia, superior a 4 eV, para promover um elétron do orbital σ ligante para o orbital σ^* antiligante. Entretanto, a sobreposição dos orbitais p_z resulta em um menor deslocamento de energia entre os orbitais π e π^* (LOURENÇO JUNIOR, 2015). Em uma cadeia polimérica, à medida que o comprimento de conjugação aumenta as interações entre os orbitais π levam a uma total deslocalização do elétron na cadeia (CANESTRARO, 2010). Desta maneira, os níveis de energia aparecem em uma distribuição quase contínua de estados e o resultado da interação entre o sistema π produz um diagrama contínuo de bandas que são similares às bandas de valência e condução que ocorrem nos semicondutores inorgânicos (Figura 6). O orbital molecular ocupado de mais alta energia, denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), está relacionado com as interações dos orbitais π ligantes, que equivale à banda de valência, e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), está relacionado ao estado π^* antiligante, equivalente a banda de condução (LOURENÇO JUNIOR, 2015).

Figura 6- Diagrama de orbital molecular para moléculas de diferentes comprimentos de conjugação, mostrando que um maior número de átomos conjugados resulta em orbitais π e π^* em forma de banda.

Fonte: Adaptada de Hollis (2016).

A diferença entre o HOMO e LUMO é chamada de “band gap”, e fornece a energia de banda proibida (E_g) do material, ou seja, essa energia corresponde à energia que o elétron deve absorver para sair do HOMO e atingir o LUMO. Normalmente, os semicondutores orgânicos apresentam intervalos de E_g na faixa de 1,5 a 3,0 eV, que é relativamente grande em comparação com semicondutores inorgânicos (1,1 eV para silício e 1,4 eV para arseneto de gálio) (MIN, 2015). Os princípios físicos dos semicondutores orgânicos podem ser encontrados com mais detalhes no artigo de revisão escrito por Coropceanu e colaboradores (COROPCEANU et al., 2007).

As propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados para a conversão de energia são interessantes para aplicações em células solares, pois a E_g destes polímeros conjugados está na faixa de energia do espectro visível (DEIBEL; DYAKONOV, 2010). Logo, a síntese de materiais que possuem valores de E_g nesta região é interessante para a fabricação de células fotovoltaicas com um melhor aproveitamento de luz solar, e consequentemente em dispositivos mais eficientes (CANESTRARO, 2010).

2.3 *Parâmetros de Solubilidade de Hansen*

Ao procurar por solventes alternativos, é de grande importância prever a solubilidade do soluto no solvente antes de tentar fazer filmes finos com o novo solvente. Dessa forma, os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) foram sugeridos como uma ferramenta útil para descrever e prever o comportamento de solubilidade de semicondutores orgânicos (MACHUI et al., 2011; WALKER et al., 2011). O conceito de parâmetros de solubilidade foi introduzido por Hildebrand e Scott (1952), e posteriormente, Charles M. Hansen ampliou a abordagem de Hildebrand e desenvolveu sua teoria da solubilidade dividindo o parâmetro Hildebrand em três partes diferentes para uma descrição mais precisa entre soluto e solvente. Estas três contribuições conhecidas como parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) são as forças atômicas dispersivas (δ_D), as interações moleculares dipolo permanente (δ_P) e as interações moleculares por ligações de hidrogênio (δ_H), descritas na equação (03) (MACHUI et al., 2012).

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

As propriedades de solubilidade são geralmente descritas por um sistema de coordenadas tridimensionais com os três parâmetros de Hansen como eixos x , y e z . Este sistema tridimensional é chamado de espaço de solubilidade ou espaço de Hansen. Um esferóide se formará ao redor das coordenadas de HSP, e o raio desta esfera, R_o , define o regime de solubilidade. Dessa forma, quando os parâmetros de Hansen de um soluto e um solvente são comparados, a distância de solubilidade, R_a , pode ser calculada pela equação (04), no qual reflete-se a diferença dos respectivos parâmetros de solubilidade parcial entre um solvente e um soluto (MACHUI et al., 2012).

$$R_a = \sqrt{a(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + b(\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + c(\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad (4)$$

onde R_a é a distância entre um solvente e o soluto, δ_{D2} o componente dispersivo para o solvente, δ_{D1} o componente dispersivo do soluto e a , b e c são fatores de ponderação. Hansen sugeriu um ajuste de $a = 4$ e $b = c = 1$ com base em testes empíricos. Outros fatores de ponderação convertem o esferóide de Hansen em um elipsóide. Tomando estes fatores de ponderação em consideração, converte o corpo elipsoidal em uma esfera (MACHUI, 2014).

Outro parâmetro definido por Hansen é o valor da diferença de energia relativa (RED), no qual determina a distância de um solvente do centro do volume do espaço de Hansen. Usando R_a e R_0 , a diferença de energia relativa (RED) pode ser calculada com a equação (05).

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (5)$$

Um solvente dentro do volume de solubilidade tem valor RED entre 0 e 1. Solventes com RED igual a 1 estão localizados na superfície do esferóide de solubilidade. Os não solventes têm um valor maior que 1 e estão fora do esferóide. Em resumo, quanto maior o valor de RED, menor é a solubilidade. No entanto, os parâmetros de solubilidade δ_D , δ_P e δ_H diminuem com o aumento da temperatura. O que possibilita o aumento da solubilidade e do volume de solubilidade. O parâmetro de ligação de hidrogênio (δ_H), em particular, é o mais sensível à temperatura, pois em temperaturas mais altas, ligações de hidrogênio são progressivamente quebradas ou enfraquecidas, fazendo com que este parâmetro decresça mais rapidamente que os outros. Com isto, o aumento da temperatura pode fazer com que um não-solvente se torne solvente (MACHUI, 2014).

CAPÍTULO 3- MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 *Materiais*

Substratos

Neste trabalho foi utilizado como substrato lâminas de vidro comum para fabricação dos filmes e lâminas de vidro cobertas com ITO (óxido de estanho dopado com índio) como eletrodo transparente para a fabricação dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. As placas de ITO/vidro foram adquiridas comercialmente da Delta Technologies, com espessura da camada do ITO de ~ 120 nm e resistência entre 8 a $12 \Omega/\text{sq}$.

Polímeros conjugados – Materiais doadores de elétrons

P3HT

O poli(3-hexiltiofeno) regioregular (*rr*-P3HT) usado neste trabalho foi adquirido da Aldrich e utilizado sem purificação. A massa molar (M_n) e o índice de polidispersividade (M_w/M_n) do *rr*-P3HT são de 45.000 kg/mol e 2,00, respectivamente. Este polímero foi escolhido por ser um dos materiais doadores de elétrons mais comumente estudados em células solares orgânicas. Suas propriedades físicas são promissoras a fotovoltaicos, sobretudo a sua estrutura eletrônica e à facilidade de produção em filmes finos. Porém há problemas em relação à sua estabilidade quanto à fotodegradação pela ação do oxigênio. Mesmo assim esse polímero tem mobilidade de buracos e absorção na região do visível superior à do MEH-PPV e outros polímeros comercialmente disponíveis como o Polipirrol (KIM et al., 2006). Foi demonstrado que um maior grau de cristalinidade pode ser induzido em filmes de P3HT por recozimento térmico e de vapor, melhorando a mobilidade de buracos. Sendo que, a alta mobilidade dos buracos está relacionada principalmente à auto-organização induzida pela

cadeia lateral do polímero (NEOPHYTOU, 2012). A estrutura química do P3HT é ilustrada na Figura 7.

Figura 7- Estrutura química do P3HT.

Fonte: Adaptado de Machui (2014).

PTB7-Th

O Poli[4,8-bis(5-(2-etil-hexil)tiofen-2-il)benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofeno-2,6-di-il-alt-(4-(2-etil-hexil)-3-fluorotieno[3,4-b]tiofeno-)-2-carboxilato-2-6-di-il)] conhecido como PTB7-Th (PBDTT-FTTE ou PCE-10) foi adquirido da Solarmer. Apresenta massa molecular (M_n) maior que 25.000 kg/mol e índice de polidispersividade (M_w/M_n) entre 1,80 e 2,20. Nos últimos anos, a classe de polímeros doadores de elétrons de baixo valor de *bandgap* e alta eficiência trouxe um novo impulso para as perspectivas na área de OPVs. Isso ocorre pelo baixo *gap* que proporciona maior absorção do espectro solar (próximo ao infravermelho), níveis mais baixos de *HOMO* e interações π - π (inter-cadeias) mais fortes (JIANG et al., 2016). O PTB7-Th baseado no derivado de benzoditiofeno (BDT) misturado com o fulereno PC₇₁BM demonstrou, por diferentes grupos de pesquisa, que a eficiência de conversão de energia (PCE) é superior a 10 % (HE et al., 2015; LIAO et al., 2014; ZHAO et al., 2016). Portanto, é um candidato interessante para a pesquisa realizada neste trabalho. A Figura 8 apresenta a estrutura química do PTB7-Th.

Figura 8- Estrutura química do PTB7-Th.

Fonte: Adaptada de Nargajuna (2017).

Moléculas pequenas – Materiais aceitadores de elétrons

No presente trabalho foram utilizados dois materiais doadores de elétrons, o [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster, denominado de PC₆₁BM, adquirido da Aldrich com massa molar (M_n) de 910,8 g/mol e pureza > 99, 5 % e o [6,6]-fenil-C₇₁-ácido butírico metil éster (PC₇₁BM), adquirido da American Dye Source (ADS) com massa molar (M_n) de 1031,98 g/mol e pureza entre 90 e 95 %. Os fulerenos atraíram grande atenção na área de OPVs devido às suas exclusivas propriedades elétricas e fotofísicas. No entanto, apresentaram baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos e alta taxa de cristalização, formando grandes agregados, sendo características não benéficas para o processamento e a formação de uma morfologia favorável necessária para o alto desempenho do dispositivo (MACHUI, 2014). Com adição de substituintes na cadeia principal, os fulerenos funcionalizados como o PC₆₁BM e o PC₇₁BM (Figura 9), alcançaram melhores condições de processabilidade, como boa solubilidade em diferentes solventes e capacidade de formar uma nanoestrutura bem misturada, oferecendo uma maior interface com o material doador. Até o momento, o PC₆₁BM e o PC₇₁BM são os mais empregados como materiais aceitadores de elétrons no campo de OPVs, principalmente em células solares de heterojunção de volume (BHJ) (HADAD et al., 2015).

Figura 9- Estrutura química do PC₆₁BM à esquerda e do PC₇₁BM à direita.

Fonte: Adaptada de Machui (2014).

1,8-Diiodooctano (DIO) - Aditivo

O solvente aditivo 1,8-Diiodooctano (DIO) foi adquirido da Aldrich, com massa molar (M_n) igual a 366,02 g/mol, ponto de ebulição (PE) entre 167 e 169 °C, densidade 1,84 g/mL a 25 °C e pureza de 98 %. O DIO ilustrado na Figura 10 é um aditivo eficaz em sistemas BHJ de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, uma vez que cumpre a exigência de apresentar ponto de ebulição mais elevado que o do solvente matriz, e uma dissolução seletiva para o PC₇₁BM (SU et al., 2011). Isso porque, a maioria dos solventes utilizados na fabricação de células solares orgânicas proporciona uma boa solubilidade para os polímeros conjugados e são relativamente fracos para derivados de fulereno, como o PC₇₁BM. Com isso, a utilização de um solvente aditivo pode unir o intervalo de miscibilidade entre o polímero conjugado e o PC₇₁BM, possibilitando a formação de filmes mais homogêneos (BASSI, 2017).

Figura 10- Estrutura química do aditivo 1,8-Diiodooctano (DIO).

Fonte: Adaptada de Li (2014).

PEDOT:PSS - Camada injetora/coletora de buracos

O Poli(3,4-etilenodióxido-tiofeno):Poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) utilizado nesse trabalho foi adquirido da Heraeus (Clevios P), com condutividade de 1 a 10 S/cm e

possui as estruturas químicas apresentadas na Figura 11. O PEDOT é um material insolúvel, mas quando é sintetizado na presença de poli(4-estirenosulfonato) (PSS), uma dispersão aquosa é formada e pode ser convertido em filmes finos. São geralmente utilizados como uma camada injetora de buracos nos dispositivos orgânicos devido a uma função trabalho elevada em torno de 5,0 eV, alta afinidade de buracos e transparência à luz visível (KIM et al., 2011).

Figura 11- Estrutura química do PEDOT:PSS.

Fonte: Adaptada de Nargajuna (2017).

Metais utilizados como eletrodos nos dispositivos

O eletrodo que atua como cátodo nos dispositivos fotovoltaicos preparados no presente trabalho é composto por uma camada de cálcio (Ca) e uma camada de alumínio (Al), no qual juntos são responsáveis pela coleta de elétrons.

Solventes

- ✓ Ciclohexanona - Adquirido da Synth. Solvente utilizado na preparação de filmes de P3HT, PTB7-TH e da mistura de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM. Além disso, na preparação da camada ativa dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM.
- ✓ 1,2-Diclorobenzeno (*o*-DCB) puro - Adquirido da Quimibrás Industrias Químicas AS. Solvente utilizado como referência na preparação dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM.

- ✓ Clorobenzeno (CB) puro – Adquirido da Aldrich. Solvente utilizado como referência na preparação dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM.

Figura 12- Estrutura química dos solventes utilizados no trabalho. A) o-DCB, B) ciclohexanona e C) CB.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Outros Materiais

- ✓ Developer AZ 300 MIF - Adquirido do AZ Eletronic materials USA Cop. Utilizado na fotolitografia (etapa de decapagem do ITO)
- ✓ Extran MA02 - Adquirido da Merck S.A. Utilizado na fotolitografia (etapa de limpeza do ITO - Substrato)
- ✓ Fotoresiste AZ 1512 - Adquirido do AZ Eletronic materials USA Cop. Utilizado na fotolitografia (etapa de decapagem do ITO)

3.2 Seleção do solvente não halogenado e ambientalmente amigável

Para mapear uma possível alternativa aos solventes tipicamente usados no processo de fabricação de dispositivos fotovoltaicos orgânicos utilizou-se métodos de classificação baseados nos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSPs), que possibilitam a realização de prognósticos a respeito da solubilidade de polímeros e/ou moléculas pequenas. Tais métodos têm sido utilizados no Grupo de Polímeros de “Prof. Bernhard Gross” no Instituto de Física de São Carlos, o qual conta com um banco de dados com cerca de 1000 possíveis solventes que podem ser avaliados e comparados. Esse banco de dados facilita a investigação sobre a solubilidade de diversos sistemas poliméricos.

Conforme mencionado no capítulo 2, item 2.3, os solventes alternativos são escolhidos de acordo com a similaridade dos HSPs. Uma vez listada os possíveis solventes, estes foram

avaliados segundo os parâmetros de solubilidade de Hansen para os polímeros P3HT e PTB7-Th, e para as moléculas pequenas, PC₆₁BM e PC₇₁BM, levando em consideração os critérios de riscos com base na ficha de segurança de produtos químicos da empresa Sigma Aldrich. Desse modo, foi selecionada a ciclohexanona (Anexo A) como possível solvente de processamento de OPVs. A Tabela 1 mostra os três parâmetros de solubilidade de Hansen dos polímeros P3HT e PTB7-Th e das moléculas pequenas PC₆₁BM e PC₇₁BM, com seus respectivos R_0 (raio da esfera) que indica o regime máximo de solubilidade, juntamente com os parâmetros R_a e Red calculados para a ciclohexanona.

Tabela 1- Parâmetros de solubilidade de Hansen dos polímeros P3HT e PTB7-Th e das moléculas pequenas PC₆₁BM e PC₇₁BM, juntamente com os valores de R_a e RED para a ciclohexanona.

	δ_D	δ_P	δ_H	Ciclohexanona $\delta_D/\delta_P/\delta_H$ 19,2/6,3/3,3 ***		
	(MPa ^{1/2})	(MPa ^{1/2})	(MPa ^{1/2})	R_0	R_a	RED
P3HT *	18,56	2,88	3,19	3,60	3,65	1,01
PTB7-Th **	18,60	2,56	5,71	6,55	4,61	0,70
PC₆₁BM *	19,89	5,68	3,64	6,60	1,55	0,23
PC₇₁BM **	19,88	2,85	6,00	6,14	4,60	0,80

*(DUONG et al., 2012); ** (KUMARI; LEE; YANG, 2018); *** (MACHUI, 2014)

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os valores de RED dos polímeros e moléculas pequenas no solvente selecionado (Tabela 1), ou seja, na ciclohexanona, verifica-se claramente que a mesma apresenta afinidade suficiente para dissolver o PC₆₁BM, sendo então um bom solvente para esse composto (RED < 1). Para o P3HT o RED está ligeiramente maior que 1, demonstrando que a ciclohexanona está na borda da esfera de solubilidade do polímero o que sugere que com a temperatura ela pode se tornar um bom solvente para o P3HT. Já o PTB7-Th e o PC₇₁BM apresentam valores de RED muito semelhantes, menores que 1, porém muito próximos do limite de solubilidade, que de acordo com os HSP indica que a ciclohexanona pode ser um bom solvente para esses dois compostos.

Além disso, com base em fichas contendo informações de segurança de produtos químicos da Sigma-Aldrich, foi realizada uma comparação da ciclohexanona com os solventes comumente usados no processamento de OPVs quanto a alguns dos impactos que

podem gerar. Verifica-se que a ciclohexanona (Anexo A) apresenta baixa toxicidade aos seres humanos e não apresenta perigo ao meio ambiente, possuindo de 90 % a 100 % de biodegradabilidade. Já o diclorobenzeno (Anexo B) e o clorobenzeno (Anexo C) possuem 0 % e 15 %, de biodegradabilidade, respectivamente, que demonstra a evidente superioridade da ciclohexanona quanto à segurança ambiental. Dessa forma, toda pesquisa descrita no presente trabalho é norteadada para aplicação da ciclohexanona como solvente de processamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (BHJ).

3.3 Termocromismo

Preparou-se soluções dos polímeros (P3HT e PTB7-Th) em ciclohexanona com concentração 1mg/mL, dissolvendo-se 10 mg de cada polímero em 10 mL de ciclohexanona. Para isso, foi necessário o auxílio de um agitador magnético (com aquecimento a aproximadamente 110°C por 40 minutos) e de uma barra magnética imersa em solução para a dissolução dos polímeros. Posteriormente, de modo a obter soluções mais adequadas à análise espectroscópica, as soluções anteriores foram diluídas à concentração de 0,01 mg/mL. Assim, submeteu-se estas soluções à análise espectrofotométrica na região do visível através do software Spectrasuite da OceanOptics®, por meio do qual foram obtidos espectros de absorbância para diferentes comprimentos de onda em temperaturas distintas para cada solução. Isso foi realizado utilizando-se um espectrofotômetro de fibra óptica USB4000 associado a um termopar, um instrumento de leitura de temperatura e uma fonte de tensão ligada a um porta-amostras contendo resistências. O aumento da tensão na fonte forneceu o aquecimento do porta-amostras e consequentemente da solução contida na cubeta e a variação de temperatura foi monitorada. Como resultado, a mudança nos espectros decorrente da variação de temperatura fornece informações quanto à influência da temperatura das soluções na absorção de luz dos polímeros, técnica denominada de termocromismo.

3.4 Preparação dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando ciclohexanona como solvente.

Nesta etapa avaliou-se a influência da temperatura do substrato em diferentes frequências de rotação para determinar os parâmetros ideais de formação dos filmes de P3HT,

PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente. Para isso, as soluções foram preparadas com o auxílio de um agitador magnético, com aquecimento contínuo, contendo uma barra magnética imersa em cada uma das soluções para a dissolução dos materiais. Para a preparação dos filmes, utilizou-se um *spin coater* modelo KW-4A, uma bomba de vácuo e lâminas de vidro como substrato. Por meio da técnica de *spin-coating*, foram obtidos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM em diferentes frequências de rotação e sobre substratos em diferentes temperaturas. A manipulação dos substratos e das soluções que se encontravam sob aquecimento foi rápida para evitar a queda da temperatura dos mesmos, e consequentemente uma deposição imprecisa e desuniforme dos filmes sobre os substratos. A Tabela 2 apresenta os parâmetros adotados para o preparo das soluções e do processamento dos filmes utilizando a ciclohexanona como solvente.

Tabela 2- Parâmetros adotados para o preparo das soluções e do processamento dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente.

PARÂMETROS			
Materiais	Concentrações das soluções (*)	Temperaturas dos substratos de vidro	Frequências de rotação (rpm) (**)
P3HT	10 mg/mL aquecimento: 130 °C durante 20 minutos	~ 25 °C	500, 800 e 1000
		130 °C	500, 800 e 1000
P3HT:PC₆₁BM	20 mg/mL (1:1) aquecimento: 130 °C durante 30 minutos	~ 25 °C	500, 800 e 1000
		130 °C	500, 800 e 1000
PTB7-Th	5 mg/mL aquecimento: 135 °C durante 30 minutos	~ 25 °C	500, 800 e 2000
		135 °C	500, 800 e 2000
PTB7-Th:PC₇₁BM	10 mg/mL (1:1) aquecimento: 135 °C durante 1 hora	~ 25 °C	500, 800 e 2000
		135 °C	500, 800 e 2000

* O tempo de aquecimento é referente à dissolução completa dos materiais em ciclohexanona. Após esse período, deu início a deposição dos filmes e as soluções permaneceram sob aquecimento e agitação durante toda etapa. ** Tempo de rotação: 4 minutos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 Confecção dos dispositivos

A confecção dos dispositivos estudados no presente trabalho consistiu basicamente das

seguintes etapas: obtenção e preparação dos substratos (decapagem de ITO), deposição da camada injetora/coletora de buracos (PEDOT:PSS), deposição da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM e evaporação dos eletrodos metálicos (Ca/Al).

3.5.1 Obtenção e preparação dos substratos - decapagem do ITO

Os substratos de vidro recoberto com ITO foram cortados nas dimensões 16 mm x 21 mm, seguida de uma pré-limpeza com detergente comum. No banho ultrassônico, os substratos passaram por um processo de limpeza que consistiu das seguintes etapas: solução de Extran por 15 minutos a 60 °C, água MilliQ, acetona e álcool isopropílico por 10 minutos a 30 °C, respectivamente. Com os substratos limpos iniciou o processo de decapagem do ITO, utilizando o sistema denominado fotolitografia. Dessa etapa em diante, todo o processo foi realizado sob iluminação de luz amarela tanto no ambiente da capela quanto no do laboratório. Utilizando a técnica de *spin-casting* o fotoresiste foi depositado sobre os substratos com frequência de rotação de 2000 rpm por 20 segundos. Em seguida, os substratos foram colocados sobre um porta-amostra e levados para a realização do tratamento térmico que ocorreu em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 120 °C durante 3 minutos.

Após o tratamento térmico, uma máscara de sombra foi colocada sobre o porta-amostra, onde se encontravam os substratos, para a realização da etapa de exposição à luz ultravioleta. A máscara de sombra possui desenhos com regiões que ficam protegidas da exposição da luz ultravioleta, permitindo-se a degradação do fotoresiste somente nas regiões que foram expostas a luz UV. O tempo de exposição à luz ultravioleta utilizado nessa etapa foi de 2 minutos. Depois disso, os substratos foram mergulhados no revelador para a remoção do fotoresiste que se encontrava nas regiões que foram expostas a luz UV e, posteriormente, os mesmos substratos foram colocados em uma solução de ácido clorídrico concentrado (HCl-12 M) até a total remoção do ITO (decapagem). Por fim, o restante do fotoresiste que se encontrava na superfície dos substratos decapados foi removido com acetona e em seguida, foi realizada uma nova limpeza dos substratos decapados da mesma forma que foram limpos antes do início da fotolitografia. A Figura 13 ilustra com detalhe um resumo das etapas envolvidas no processo de decapagem do ITO.

Figura 13- Etapas envolvidas no processo de decapagem do ITO. a) corte e limpeza dos substratos; b) deposição do fotoresiste e aquecimento do substrato; c) exposição UV com uma máscara de sombra sobre os substratos; d) revelação do fotoresiste; e) corrosão do ITO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5.2 Deposição da camada de PEDOT:PSS

Para iniciar a deposição da camada de PEDOT:PSS, a superfície dos substratos que estavam decapados e limpos foi exposta à luz ultravioleta durante 10 minutos. Esse tratamento tem a finalidade de melhorar a molhabilidade do PEDOT:PSS no ITO, resultando em um filme de PEDOT:PSS mais uniforme e de melhor qualidade (DONG et al., 2013). Utilizando um filtro de seringa de membrana de PTFE hidrofílica com tamanho de poro 0,45 μm , a solução de PEDOT:PSS foi filtrada e em seguida os filmes foram depositados pela técnica de *spin-casting* com frequência de rotação de 2000 rpm durante 60 segundos. Os substratos foram transferidos para uma glovebox da marca Inertec (atmosfera controlada de nitrogênio (N_2), e livre de oxigênio e água) e posteriormente, utilizando uma chapa de aquecimento, os filmes de PEDOT:PSS, de aproximadamente 40 nm de espessura, foram tratados termicamente a uma temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos, para remover qualquer resíduo de moléculas de água presas ao filme.

3.5.3 Deposição da camada ativa

Essa etapa foi realizada a fim de otimizar os parâmetros de deposição da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente de processamento. Todo o processo foi realizado na glovebox da marca Inertec.

3.5.3.1 Filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM

Diferentes frequências de rotação

Primeiramente, foi preparada uma solução de P3HT e PC₆₁BM na proporção de 1:1 em ciclohexanona, utilizando uma concentração de 20 mg/mL. Sobre um agitador magnético com aquecimento, a solução ficou em agitação por 30 minutos a uma temperatura de 130 °C para garantir a dissolução total do PC₆₁BM e do P3HT na solução contendo a ciclohexanona. A solução permaneceu sob aquecimento a 130 °C durante todo processo de deposição dos filmes da camada ativa. A solução permaneceu em aquecimento pelo tempo em que os filmes de PEDOT:PSS sobre o substrato de ITO estavam sendo tratados termicamente (120 °C durante 10 minutos – sessão 3.5.2). Após esse tratamento, os filmes da camada ativa de P3HT:PCBM foram imediatamente depositados sobre a camada de PEDOT:PSS/ITO, a fim de garantir a deposição dos filmes sobre os substratos ocorresse em aproximadamente 120 °C. A deposição foi realizada pela técnica *spin-coating* em diferentes frequências de rotação (500, 600, 700, 800, 900, 1000 rpm) e o tempo utilizado para cada frequência de rotação foi de 4 minutos. Ao finalizar a deposição, os filmes da camada ativa foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento durante 5 minutos a uma temperatura de 140°C.

Temperatura dos substratos

Os parâmetros de preparo da solução mencionados anteriormente foram mantidos e a frequência de rotação para deposição da camada ativa foi fixada a 500 rpm por 4 minutos para todos os filmes. Alguns substratos foram aquecidos em diferentes temperaturas (120°C, 80°C

e 50°C) durante 5 minutos e outros se encontravam na temperatura ambiente, ~ 25 °C. A camada ativa foi depositada e posteriormente, os filmes da camada ativa foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento durante 5 minutos a uma temperatura de 140°C.

Tratamento térmico pós deposição da camada ativa

Para realizar essa etapa, os filmes da camada ativa foram depositados por *spin-coating* durante 4 minutos na frequência de rotação de 500 rpm, utilizando a solução na temperatura de 130 °C e os substratos na temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Após a secagem dos filmes, alguns foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento em diferentes temperaturas (50 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 160 °C) durante 5 minutos e outros filmes não foram tratados termicamente, secando em temperatura ambiente durante 1 hora.

Camada ativa de P3HT:PC₆₁BM: solvente 1,2-diclorobenzeno

O solvente 1,2-diclorobenzeno (*o*-DCB) foi utilizado na solução de referência para o preparo da camada ativa P3HT:PC₆₁BM a fim de comparar o efeito da ciclohexanona na formação da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM e consequentemente na eficiência do dispositivo. A escolha desse solvente foi baseada na experiência da equipe do Laboratório de Eletrônica Orgânica do Grupo de Polímeros em fabricar dispositivos utilizando *o*-DCB com bons desempenhos.

A solução de *o*-DCB foi preparada utilizando uma proporção 1:1 de P3HT e PC₆₁BM em uma concentração de 40 mg/mL. Após o preparo, a solução ficou por 12 horas em agitação a uma temperatura de 70°C. A camada ativa foi depositada pela técnica *spin-coating* utilizando uma frequência de rotação de 500 rpm por 4 minutos. No momento da deposição da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM a solução e os substratos se encontravam na temperatura ambiente. Por fim, os filmes da camada ativa, preparados a partir da solução de *o*-DCB foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 140 °C durante 5 minutos.

3.5.3.2 *Filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM*

Concentração das soluções

As soluções de PTB7-Th e PC₇₁BM na proporção de 1:1 em ciclohexanona foram preparadas nas concentrações de 10 mg/mL, 20 mg/mL e 35 mg/mL. Sobre um agitador magnético com aquecimento, as soluções ficaram em agitação por 1 hora a uma temperatura de 135 °C para a total dissolução do PC₇₁BM e do PTB7-Th na solução contendo a ciclohexanona. Após esse período, foram adicionados 5 % em volume de aditivo 1,8-diiodoctano (DIO) nas soluções com diferentes concentrações, onde as mesmas permaneceram por mais 40 minutos sob agitação e aquecimento (135 °C) antes do início do processo de deposição dos filmes da camada. Sendo que todas as soluções permaneceram sob aquecimento (135 °C) durante todo processo de deposição dos filmes da camada ativa.

A deposição da camada ativa foi realizada após os 40 minutos de aquecimento, referente adição do DIO, coincidindo com o término do tratamento térmico dos filmes de PEDOT:PSS sobre o substrato de ITO (120 °C durante 10 minutos – sessão 3.5.2). Os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM foram imediatamente depositados sobre a camada de PEDOT:PSS/ITO, a fim de garantir a deposição sobre os substratos aquecidos. As deposições foram realizadas pela técnica *spin-coating* na frequência de rotação de 500 rpm por 4 minutos. Ao finalizar as deposições, os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento durante 5 minutos a uma temperatura de 140 °C.

Proporções de PTB7-Th e PC₇₁BM

Para realizar essa etapa, foram preparadas duas soluções com diferentes proporções em massa de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona, ambas na concentração de 10 mg/mL e com 5 % de aditivo (DIO). As proporções avaliadas para a formação da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM foram (1:1) e (1:1,5). Os parâmetros de preparo das soluções e o método de deposição (substratos a 120 °C e soluções a 135 °C) dos filmes da camada ativa sobre a camada de PEDOT:PSS/ITO, mencionados no tópico anterior, foram mantidos. As deposições foram realizadas pela técnica *spin-coating* em diferentes frequências de rotação (500, 800 e

2000 rpm) e o tempo utilizado para cada frequência foi de 4 minutos. Ao finalizar as deposições, os filmes da camada ativa foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento durante 5 minutos a uma temperatura de 140°C.

Porcentagem em volume de aditivo - DIO

Nesta etapa, todos os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM foram processados nas mesmas condições, variando apenas a porcentagem de DIO. As soluções de ciclohexanona foram preparadas na concentração de 10 mg/mL, proporção 1:1,5 de PTB7-Th e PC₇₁BM com diferentes porcentagens em volume de DIO (aditivo), sendo 0 %, 3 %, 5 % e 8 %. Os parâmetros de preparo das soluções e o método de deposição, mencionados com detalhe no tópico sobre a variação da concentração das soluções, foram mantidos. As deposições foram realizadas pela técnica *spin-coating* na frequência de rotação de 800 rpm por 4 minutos. Ao finalizar as deposições, os filmes da camada ativa foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento durante 5 minutos a uma temperatura de 140 °C.

Camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM: solvente clorobenzeno

Assim como foi utilizado o 1,2-diclorobenzeno (*o*-DCB) como solvente de referência para o processamento dos filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM, o clorobenzeno foi utilizado para os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM com a mesma finalidade, ou seja, comparar o efeito da ciclohexanona na formação da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM e consequentemente na eficiência do dispositivo. A escolha desse solvente também foi baseada na experiência da equipe do Laboratório de Eletrônica Orgânica do Grupo de Polímeros em fabricar dispositivos utilizando clorobenzeno com ótimos desempenhos. A solução de clorobenzeno foi preparada utilizando uma proporção 1:1,5 de PTB7-Th e PC₇₁BM em uma concentração de 35 mg/mL. A solução ficou por 2 horas em agitação a uma temperatura de 70 °C e após esse período, adicionou-se 5 % em volume de DIO, ficando mais 1 hora em agitação e aquecimento (70 °C). A camada ativa foi depositada pela técnica *spin-coating* utilizando uma frequência de rotação de 2000 rpm por 4 minutos. No momento da deposição da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM a solução e os substratos se encontravam na

temperatura ambiente. Por fim, os filmes da camada ativa, preparados a partir da solução de clorobenzeno foram tratados termicamente em uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 140 °C durante 5 minutos.

3.5.4 Eletrodos metálicos - Cálcio/Alumínio

A última etapa da confecção dos dispositivos foi à evaporação dos contatos metálicos. Nessa etapa, a formação dos contatos metálicos Ca/Al foi realizada pelo método de evaporação térmica em uma câmara à vácuo (pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar) localizada dentro de uma glovebox da Braum. A evaporação ocorreu a uma taxa de 1 Å/s e a espessura de cada contato elétrico no final da deposição foi de 40 nm para o Cálcio (Ca) e 70 nm para o Alumínio (Al). Os parâmetros utilizados na evaporação foram os mesmos para todos os dispositivos fabricados no presente trabalho, onde a diferença entre eles foram os solventes de processamento e os componentes da camada ativa. A Figura 14 apresenta a estrutura final dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (BHJ) de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM preparados no presente trabalho.

Figura 14- Arquitetura final dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (BHJ) de (A) P3HT:PC₆₁BM e (B) PTB7-Th:PC₇₁BM preparados no presente trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.6 Caracterização elétrica dos dispositivos - Medidas de corrente-tensão (J-V)

A caracterização dos dispositivos fotovoltaicos é realizada através de medidas de

fotocorrente sob iluminação, onde é obtida uma curva de corrente em função do potencial (J - V) que permite identificar os parâmetros como o potencial de circuito aberto (V_{oc}), corrente de curto circuito (J_{sc}), fator de preenchimento (FF) e eficiência do dispositivo (PCE). Esses parâmetros são descritos com detalhe no Capítulo 1, sessão 2.1.2. No presente trabalho, foi utilizado um simulador solar da Oriel class AAA com lâmpada de Xenônio e filtro AM 1.5 para tornar o espectro semelhante ao solar. A calibração da lâmpada foi realizada por um medidor de potência da Ophir para ajustar a radiação total da lâmpada em 100 mW/cm^2 . Uma vez calibrada a lâmpada, as medidas de corrente-tensão foram realizadas no escuro e sob iluminação utilizando um eletrômetro da marca Keithley, modelo 2400. A conexão do eletrômetro com computador foi feita por meio de uma placa GPIB-USB-HS da National Instruments. Foram utilizados passos de 2 mV e velocidade de varredura de 20 mV/s . Para a obtenção da curva J - V , os valores de corrente medidos foram divididos pela área ativa do dispositivo sob iluminação, sendo de $4,5 \text{ mm}^2$. Todas as medidas foram realizadas dentro de um porta-amostra em atmosfera de nitrogênio que possui uma janela ótica e conectores elétricos para que todos os dispositivos existentes nas amostras, num total de 6 por substrato, fossem acessados individualmente para a realização das medidas de J - V . A Figura 16 ilustra o exemplo de um substrato contendo 6 dispositivos de P3HT:PC₆₁BM com a identificação da área ativa em cada dispositivo.

Figura 15- Exemplo de uma amostra contendo 6 dispositivo de P3HT:PC₆₁BM com a identificação da área ativa em cada dispositivo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 Técnicas de caracterização

3.7.1 Microscopia óptica e espectroscopia na região do UV-Vis

As imagens ópticas dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM, preparados na sessão 3.4, foram obtidas em um microscópio óptico (modelo Olympus BX41) por meio do programa computacional cell[^]B ©, utilizando lentes objetivas com aumento de 20 vezes, de modo a adquirir informações mais esclarecedoras a respeito da morfologia e qualidade dos filmes preparados. A análise espectrofotométrica de ultravioleta e visível (UV-vis) foi realizada a partir de um espectrofotômetro operando na região do UV-Vis da marca Hitachi, modelo U-2900. A técnica foi utilizada para caracterizar os filmes preparados na sessão 3.4 e a camada ativa dos dispositivos fabricados na sessão 3.5.3. Os espectros de absorbância foram obtidos para diferentes comprimentos de onda, possibilitando observar o grau de absorção de radiação em cada uma e para quais comprimentos de onda a absorbância dos filmes é máxima. Além disso, a partir do formato da curva nos gráficos obtidos pode-se inferir informações diretas relativas à possível conformação dos materiais avaliados em cada filme e/ou camada ativa.

3.7.2 Microscópio de Força Atômica – AFM

Neste trabalho, a microscopia de força atômica (AFM) foi usada para observar alterações morfológicas dos filmes preparados sobre substratos em diferentes temperaturas e diferentes frequências de rotação (sessão 3.4), assim como para investigar a morfologia dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM preparados a partir de solução de ciclohexanona com diferentes porcentagens em volume de DIO (aditivo) (sessão 3.5.3.2). As imagens de AFM foram adquiridas com um Microscópio de Força Atômica – Nanoscope III, da Digital Instruments, no modo tapping.

3.7.3 Medidas de espessura

As medidas de espessura foram realizadas utilizando um perfilômetro da Veeco, modelo Dektak II. Para realização dessa medida, as superfícies das amostras foram riscadas e os valores de espessura foram coletados em 3 regiões diferentes dos filmes e da camada ativa

dos dispositivos. Os valores foram anotados e posteriormente foi calculado o valor médio das medidas de espessura e o desvio padrão do mesmo.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 *Termocromismo*

O presente trabalho investigou no primeiro momento, o espectro de absorção de dois polímeros distintos em solução de ciclohexanona com a mudança de temperatura. Os polímeros utilizados para este estudo foram o P3HT e o PTB7-Th, o primeiro por ser o mais estudado em pesquisas de células solares orgânicas por uma década (BERGER et al., 2018) e o segundo por ser um polímero de alto desempenho, podendo alcançar eficiência acima de 10 % (SALAMANDRA et al., 2017). A propriedade utilizada para o estudo proposto foi o termocromismo. Essa técnica proporciona como resultado, a mudança nos espectros de absorção no UV-vis em decorrência da variação de temperatura, fornecendo informações quanto à influência da mesma na conformação do polímero em solução. A Figura 16, ilustra os espectros da solução de P3HT em ciclohexanona 0,01 mg/mL em diferentes temperaturas, obtidos usando um espectrofotômetro de fibra óptica, juntamente com o gráfico do comprimento de onda de máxima absorbância para diferentes temperaturas.

Figura 16- (A) Medidas de absorbância realizada no Espectrofotômetro OceanOptics 4000 com fibra óptica para a solução de P3HT em ciclohexanona 0,01mg/mL para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas. (B) Gráfico da correlação entre o comprimento de onda de máxima absorbância com a variação da temperatura da solução de P3HT em ciclohexanona 0,01 mg/mL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se na Figura 16(A), que em temperaturas mais elevadas os espectros

apresentam o máximo de absorção em $\lambda = 450$ nm, que é atribuído à conformação da cadeia do P3HT dissolvidas, que são semelhantes à bobina na fase amorfa (ZHAO et al., 2011). Em temperaturas mais baixas, próximas a 25 °C, a intensidade de absorção em $\lambda = 450$ nm diminui enquanto as bandas de baixa absorção de energia em $\lambda = 560$ nm e $\lambda = 600$ nm se desenvolvem gradualmente. Essas bandas vibrônicas de baixa energia estão associadas à conformação da cadeia e às interações eletrônicas na fase cristalina do P3HT (WAGNER et al., 2014). A presença do ponto isosbético em $\lambda = 480$ nm demonstra uma transição de fase da conformação ordenada, fase cristalina, para a conformação desordenada, fase amorfa (SCHARSICH et al., 2012), denotando que o P3HT adquire uma conformação menos agregada quando a solução de ciclohexanona é aquecida, comportamento este desejável para o preparo de solução para a formação de filmes da camada ativa de células solares orgânicas.

O comportamento da curva observado no Gráfico da Figura 16(B) evidencia a grande mudança de conformação do P3HT quando a solução é aquecida, exibindo uma variação de aproximadamente 32 nm para os valores de comprimento de onda. Análise semelhante foi realizada para a solução de PTB7-Th em ciclohexanona. A Figura 17, exibe os espectros da solução de PTB7-Th em ciclohexanona 0,01 mg/mL em diferentes temperaturas, obtidos no mesmo sistema bem como o Gráfico do comprimento de onda de máxima absorbância para diferentes temperaturas.

Figura 17- (A) Medidas de absorbância realizada no Espectrofotômetro OceanOptics 4000 de fibra óptica para a solução de PTB7-Th em ciclohexanona 0,01mg/mL para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas. (B) Gráfico sobre a correlação entre o comprimento de onda de máxima absorbância com a variação da temperatura da solução de PTB7-Th em ciclohexanona 0,01 mg/mL.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento dos espectros apresentados na Figura 17(A) demonstra que ocorre um deslocamento dos comprimentos de onda máximos para valores menores, com o aumento

da temperatura, semelhantemente ao que foi observado para o P3HT, Figura 16; ou seja, as radiações predominantemente absorvidas pelo PTB7-Th se tornam mais energéticas. Além disso, também de forma análoga ao P3HT, nota-se que as curvas adquirem um formato mais regular com o aumento da temperatura, denotando que o PTB7-Th adquire uma conformação menos agregada quando a solução é aquecida. Porém, ao analisar a Figura 17(B), observa-se que a mudança ocorre de forma menos acentuada que na solução de P3HT em ciclohexanona, exibindo uma variação de aproximadamente 19 nm para os valores de comprimento de onda para a faixa de temperatura estudada. O que sugere que o PTB7-Th em ciclohexanona na temperatura ambiente não estaria com o grau de agregação tão intenso quanto o observado para o P3HT. Diante disso, os resultados revelam que há necessidade de aquecimento para que haja uma conformação menos agregada tanto do P3HT quanto do PTB7-Th em solução de ciclohexanona.

4.2 Formação de filmes de P3HT e da mistura de P3HT:PC₆₁BM em ciclohexanona.

4.2.1 Filmes de P3HT

Para identificar os parâmetros de formação de filmes a partir de solução de P3HT em ciclohexanona, foi realizado um estudo variando-se a temperatura dos substratos e a frequência de rotação do *spinner* no momento da deposição dos filmes. A concentração da solução utilizada em todo o processamento foi de 10mg/mL à temperatura de 130 °C. A Figura 18 ilustra com detalhe as imagens dos filmes de P3HT depositados por diferentes frequências de rotação sobre substratos de vidro na temperatura ambiente e 130 °C.

Figura 18- Imagens de filmes preparados a partir de solução de P3HT em ciclohexanona na concentração 10 mg/mL, depositados por spin-coating sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C utilizando diferentes frequências de rotação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As imagens ilustradas na Figura 18 mostram que os filmes de P3HT obtidos a partir de solução de ciclohexanona podem ser processados em substratos de vidro à temperatura ambiente e também a 130 °C. Observam-se filmes com coloração mais escura, roxo escuro, quando depositados sobre substratos a temperatura ambiente e filmes com coloração mais clara, roxo claro, quando depositados sobre substrato a 130 °C. Nota-se que as regiões centrais dos filmes de P3HT depositados sobre substrato a 130 °C apresentam coloração mais clara que o restante do filme mais próximo das extremidades dos substratos. Essa diferença na estrutura dos filmes pode estar ligada com a temperatura do substrato. No momento da formação dos filmes de P3HT sobre o substrato de vidro a 130 °C, mesma temperatura da solução de ciclohexanona, as regiões mais afastadas do centro do substrato perdem calor com mais facilidade fazendo com que a estrutura dos filmes nas bordas fique diferente da região central. A Figura 19 mostra imagens de microscopia óptica a fim de verificar em detalhes o padrão morfológico da superfície dos filmes de P3HT preparados a partir das duas

metodologias abordadas na Figura 18.

As imagens de microscopia óptica dos filmes de P3HT depositados sobre substratos na temperatura ambiente revelam a variação da morfologia dos filmes com o aumento da velocidade de rotação. O filme preparado a 500 rpm, Figura 19(A), apresenta aglomerados de P3HT próximos uns dos outros, ou melhor, compactados e distribuídos de maneira uniforme em toda extensão da superfície do substrato de vidro. À medida que a velocidade de rotação aumenta, imagens apresentadas na Figura 19(C) e 19(E), os aglomerados de P3HT diminuem de maneira significativa, apresentando a formação de pequenas estruturas com aparência de grãos próximos uns dos outros, para os filmes de P3HT depositados a 1000 rpm - Figura 19(E). Outro comportamento identificado para esses filmes foi a diminuição da concentração de aglomerados, observada com o aumento da velocidade de rotação, acompanhada pela mudança da tonalidade das cores dos filmes de P3HT. Já as imagens referentes aos filmes de P3HT depositados sobre substratos a 130 °C apresentam um padrão morfológico que se repete em todos os filmes - Figuras 19(B), 19(D) e 19(F). Observa-se filmes sem aglomerados, apenas com ondulações nas superfícies. As ondulações são mais expressivas nos filmes preparados a 500 rpm, apresentando a diminuição da sua intensidade das ondulações para os filmes depositados a 800 e 1000 rpm, respectivamente. As semelhanças na estrutura morfológica dos filmes de P3HT podem estar relacionadas com a temperatura dos substratos, comportamento discutido a partir das imagens ilustradas na Figura 18. Diante disso, observa-se a relação direta da temperatura do substrato no controle da morfologia dos filmes de P3HT preparados a partir de solução de ciclohexanona.

Figura 19- Imagens microscópicas de filmes de P3HT depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 1000 rpm (E,F).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Espectroscopia na região do UV-vis

O espectro de absorção das moléculas em solução é dependente do solvente e da formação de agregados e para sistemas em estado sólido o espectro depende da cristalinidade do sistema (ZEN et al., 2006). Portanto, através de espectros de absorção podemos obter informações sobre a organização dos sistemas obtidos em diferentes condições experimentais (ANTONI, 2010). Nesse sentido, o objetivo do uso desta técnica, foi identificar as características do P3HT em filmes finos preparados a partir de solução de ciclohexanona, variando-se a temperatura dos substratos e as frequências de rotação no momento da deposição dos filmes. Os espectros de absorção dos filmes de P3HT estão apresentados na Figura 20.

Figura 20- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes de P3HT preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da análise da Figura 20, observam-se três bandas características em diferentes comprimentos de onda e uma faixa de absorção entre 370 – 650 nm nos espectros de absorção dos filmes de P3HT depositados sobre substratos de vidro nas duas temperaturas estudadas. De acordo com a literatura, a banda referente ao comprimento de onda com o máximo de absorção em 520 nm corresponde à transição eletrônica π - π^* que ocorre no interior das cadeias do P3HT, e os dois ombros com o máximo de absorção nos comprimentos de onda em

550 nm e 600 nm indicam interações entre cadeias do P3HT (BROWN et al., 2003; LI et al., 2011). Sendo que, o ombro em 600 nm está associado com o empacotamento π - π das cadeias do P3HT e sua intensidade relacionada com nível de organização do filme (WU et al., 2010). Portanto, pode-se dizer que os filmes de P3HT depositados sobre substratos na temperatura ambiente, Figura 20, apresentam bandas bem definidas, sugerindo a formação de filmes com maior nível de empacotamento π - π das cadeias de P3HT que os filmes preparados sobre substrato a 130 °C. Visto que, apresentam bandas menos resolvidas, ou seja, menor empacotamento π - π entre as cadeias do P3HT, acarretando na diminuição da intensidade de absorção de fótons. Comportamento observado para os três espectros referentes aos filmes de P3HT depositados sobre substratos a 130 °C.

Microscopia de força atômica (AFM).

Para investigar a morfologia da superfície dos filmes preparados a partir de solução de P3HT em ciclohexanona, os mesmos foram estudados por microscopia de força atômica (AFM). A Figura 21 exibe as imagens por AFM da topografia dos Filmes de P3HT preparados em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C. As imagens apresentadas na Figura 21 mostram alterações da morfologia dos filmes do P3HT com a variação da temperatura do substrato. Fato observado também nas imagens de microscopia óptica e nas medidas de absorção apresentadas e discutidas nos tópicos anteriores.

Figura 21- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução P3HT em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas na dimensão de 20,0 μm x 20,0 μm .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes de P3HT preparados sobre substratos de vidro na temperatura ambiente, Figura 21(A), 21(B) e 21(C), exibem superfícies irregulares que se alteram com a mudança da velocidade de rotação. A Figura 21(A) exibe pequenas estruturas similares a grãos, nas quais

estão mais concentradas em várias regiões ao longo do filme, com altura de aproximadamente 245 nm. Na imagem correspondente a Figura 21(B), os aglomerados de P3HT são menores, com altura de 187 nm, estão menos concentrados e apresenta espaço maior entre eles, região mais baixa do filme. Já na Figura 21(C) verifica-se a formação de uma superfície mais irregular, porém com o menor altura dos aglomerados de P3HT, 106 nm, quando se compara aos valores encontrados para os filmes preparados a 500 rpm e 800 rpm, Figuras 21(A) e 21(B) respectivamente. No entanto, as imagens dos filmes de P3HT depositados sobre substratos de vidro a 130 °C, Figuras 21(D), 21(E) e 21(F), mostram que a morfologia dos filmes não se altera de maneira significativa com aumento da velocidade de rotação. Em todas as imagens referentes a estes filmes, as superfícies apresentam a formação de estruturas no formato de fibras de diferentes comprimentos que se refere à nanofase cristalina do P3HT em filmes (SAVENIJE et al., 2006). Observa-se também superfícies irregulares, nos quais exibem ondulações e “defeitos” em toda a extensão das imagens. Nas Figuras 21(E) e 21(F), as regiões com furos ou “defeitos” são menores, sendo mais evidentes na imagem ilustrada na Figura 22(D).

Os filmes de P3HT depositados sobre substratos a 130 °C exibem alturas de 21 nm, 23 nm e 25 nm, Figuras 21(D), 21(E) e 21(F), respectivamente. Esses valores são menores quando comparados aos valores de altura dos filmes de P3HT depositados sobre substrato na temperatura ambiente. Além disso, os filmes de P3HT depositados sobre substratos a 130 °C, exibem semelhança na morfologia das superfícies dos filmes preparados a 500, 800 e 1000 rpm. A partir das imagens de altura, nas dimensões 20,0 μm x 20,0 μm , apresentadas na Figura 21, foram extraídos os valores de rugosidade média para comparar com os valores de suas respectivas espessuras, medidas no perfilômetro. Esses valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 20,0 μm x 20,0 μm , dos filmes de P3HT preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro.

SUBSTRATOS NA TEMPERATURA AMBIENTE		
Filmes de P3HT	R_{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	25	181 ± 6
800 rpm	20	146 ± 6
1000 rpm	13	107 ± 6
SUBSTRATOS A 130 °C		
Filmes de P3HT	R_{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	1,5	79 ± 2
800 rpm	2,0	74 ± 7
1000 rpm	1,4	58 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor

O parâmetro rugosidade observado para os filmes de P3HT depositados sobre substratos na temperatura ambiente, apresenta valores de 25 nm, 20 nm e 12 nm para as frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm, respectivamente. O que representa a formação de filmes com superfícies muito rugosas influenciadas pela variação da velocidade de rotação. Comportamento semelhante foi observado para os valores de espessura. Verifica-se que o filme de P3HT preparado a 500 rpm exibe maior valor de espessura, 181 nm, que os filmes preparados a 800 rpm e 1000 rpm, com valores de 146 nm e 107 nm, respectivamente. A respeito dos filmes de P3HT depositados sobre substratos de vidro na temperatura de 130 °C são observados baixos valores de rugosidade que variam entre 1,4 nm a 2,0 nm. Que demonstra que para o sistema, substrato e solução na mesma temperatura (130 °C), não são observados dependência significativa da rugosidade com variação das frequências de rotação. No entanto, o comportamento da espessura dos filmes se mostra o oposto da rugosidade. Visto que os valores encontrados de espessura foram 79 nm, para os filmes de P3HT depositados a 500 rpm e 74 nm e 58 nm para os filmes de P3HT depositados a 800 rpm e 1000 rpm, respectivamente. O que demonstra que os filmes de P3HT depositados sobre substratos a 130 °C em baixa frequência de rotação, são mais espessos que os preparados a 800 rpm e 1000 rpm.

4.2.2 Filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM

Visando o desenvolvimento de células solares orgânicas fabricadas a partir de um solvente ambientalmente amigável e não nocivo aos seres humanos, realizamos o estudo do processamento de filmes da mistura de um polímero semiconductor (P3HT), doador de elétrons, com uma molécula pequena (PC₆₁BM), aceitadora de elétrons, utilizando a ciclohexanona como solvente para uma possível aplicação desses filmes como camada ativa de células solares orgânicas. Para isso, realizou-se o estudo dos parâmetros de formação de filmes a partir de solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona da mesma maneira que foi realizada para de filmes de P3HT puro, apresentados no capítulo anterior. A Figura 22 apresenta os filmes obtidos a partir de solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona, depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas e frequências de rotação.

Figura 22- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona na concentração 20 mg/mL proporção (1:1) aquecida a 130 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se, nas imagens ilustradas na Figura 22, que é possível preparar filmes de P3HT:PC₆₁BM variando a temperatura do substrato e a frequência de rotação. Mesmo comportamento observado para os filmes de P3HT puro, descrito no item 4.2.1. Os filmes depositados sobre substrato na temperatura ambiente possuem coloração vermelho escuro. Já os filmes depositados sobre substratos a 130 °C apresentam coloração vermelho claro.

Os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substrato a 130 °C também apresentaram regiões esféricas no centro do filme com coloração mais clara que as regiões mais próximas da extremidade, assim como foi observado para filmes de P3HT puro. As regiões centrais desses filmes, demonstram alteração de cor com o aumento da velocidade de rotação, sendo mais significativa nos filmes preparados a 800 rpm e 1000 rpm. Pois ambos os filmes possuem uma coloração ligeiramente mais escura (região central) que os filmes depositados a 500 rpm. As imagens por microscopia óptica foram registradas a fim de visualizar os detalhes da formação dos filmes da mistura sobre os substratos de vidro, Figura 23.

As imagens ópticas dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM exibidos na Figura 23, demonstram, mais uma vez, a relação direta da estrutura dos filmes com a temperatura dos substratos. Os filmes preparados sobre substratos na temperatura ambiente, figuras 23(A), 23(C) e 23(E), possuem coloração vermelho rosado (coral) enquanto que, os filmes depositados sobre substratos a 130°C, Figuras 23(B), 23(D) e 23(F), apresentam coloração rosa alaranjado. Em ambos os casos, ocorre variações da intensidade das cores com aumento da velocidade de rotação. Outro fenômeno observado nas imagens exibidas na Figura 23 é a variação do comportamento morfológico da superfície dos filmes com a mudança da frequência de rotação. Os filme preparado a 500 rpm, Figura 23(A), apresenta uma superfície irregular com pequenos aglomerados próximos uns dos outros, distribuídos aleatoriamente por toda superfície do filme. As imagens referente os filmes preparados a 800 e 1000 rpm, Figura 23(C) e 23(E), demonstram a diminuição expressiva dos aglomerados de tal forma que, os filmes preparados a 1000 rpm, não possuem aglomerados na sua superfície. Nota-se uma superfície lisa e homogênea. Por outro lado, observa-se que os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos a 130 °C, Figura 23(B), 23(D) e 23(F), não apresentam a formação de aglomerados. Nota-se apenas o aparecimento de ondulações na superfície dos filmes da Figura 23(D) e 23(F) e filme com superfície lisa e homogênea na Figura 23(B).

Figura 23- Microscopia óptica de filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas, nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 1000 rpm (E,F).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Espectroscopia na região do UV-vis

A Figura 24 mostra os espectros de absorção comparando a dependência da organização dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM, obtidos com o mesmo solvente (ciclohexanona), com a temperatura dos substratos e frequências de rotações.

Figura 24- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C.

Ao se analisar os espectros de absorção dos sistemas apresentados na Figura 24 notam-se amplo espectro de absorção no intervalo de 300-650 nm. Onde a região característica de moléculas de PC₆₁BM se encontra na faixa de comprimento de onda de 300-350 nm (YI et al., 2014) e a região característica do P3HT é observada no intervalo de comprimento de onda entre 400 nm e 650 nm (BRABEC; DURRANT, 2008). Além disso, observa-se uma nítida mudança no comportamento estrutural dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM com a temperatura dos substratos. O filme da mistura depositado sobre substrato na temperatura ambiente e a 500 rpm apresenta espectro de absorção com bandas bem definidas e com altos valores de absorbância, tanto na região do PC₆₁BM quanto na região do P3HT. Entretanto, os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados a 800 rpm e 1000 rpm, exibem espectros com comportamentos semelhantes ao longo do intervalo das medidas (300 nm a 700 nm), nos quais, apresentam uma expressiva diminuição na intensidade de absorção e o alargamento das bandas referente a região de PC₆₁BM e P3HT. Também observa-se que a banda de máximo de absorção em 530 nm, referente ao filme obtido a 500 rpm, é deslocado para menores comprimentos de onda, com o máximo de absorção em 498 nm nos espectros dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados na frequência de rotação de 800rpm e 1000rpm, utilizando substratos na temperatura ambiente.

A análise dos três espectros referentes aos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 130 °C mostra que o pico correspondente ao comprimento de onda com máximo de absorção em 335nm, região característica de moléculas de PC₆₁BM; não apresentando, portanto, mudanças significativas nas intensidades de absorção. No entanto, a região correspondente ao P3HT, entre 400 nm e 650nm, exibe bandas largas, nos quais a intensidade de absorção diminui com o aumento da velocidade de rotação. Contudo, observa-se que a intensidade dos picos relacionados ao empacotamento das cadeias do P3HT, em comprimentos de onda 550 nm e 600 nm tem uma tendência a aumentar para os filmes obtidos sobre substratos na temperatura ambiente, sendo que o pico em 600 nm, referente ao empacotamento π - π , é maior para o filme obtido em baixa frequência de rotação (500 rpm), o qual apresenta, assim, um maior grau de organização. Os espectros dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 130 °C, por outro lado, mostram que os picos de absorção de domínios cristalinos do P3HT, característicos de sistemas organizado, são menos intensos, o que sugere a formação de um sistema com baixo grau de cristalinidade.

Microscopia de força atômica (AFM).

Para investigar a contribuição da temperatura dos substratos na morfologia da superfície dos filmes da mistura de P3HT:PC₆₁BM, depositados por diferentes frequências de rotação, foram obtidas imagens de topografia por microscopia de força atômica (AFM).

As imagens de AFM apresentadas na Figura 25, demonstram que a morfologia dos filmes da mistura de P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos em diferentes temperaturas apresentam padrões de superfície diferentes uns dos outros. Os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, Figura 25(A), 25(B) e 25(C), exibem de maneira geral, regiões com concentração de aglomerados de P3HT:PC₆₁BM que, com o aumento da frequência de rotação, demonstram a diminuição de altura e tamanho dos aglomerados. No entanto, os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos a 130 °C, apresentam um padrão morfológico na superfície dos filmes que se repete em todas as imagens, Figuras 25(D), 25(E) e 25(F). São observadas regiões com pequenas concentrações de aglomerados de P3HT:PCBM distribuídos por toda superfície, as quais não apresentam variações discrepantes de tamanho e altura, ao compararmos com as superfícies dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM nas três velocidades de rotações estudadas. Porém, nota-se na imagem da Figura 25(E), referente ao filme depositado a 800 rpm, grandes agregados esféricos observados na superfície do filme, que podem ter contribuído para o aumento da altura para o valor de 5,15 nm. Valor um pouco acima do observado para os filmes da mistura depositados a 500rpm e 1000rpm, os quais possuem altura de 3,9 nm e 3,2 nm, respectivamente. Esses agregados esféricos podem estar associados às moléculas de PC₆₁BM que não se difundiram de maneira homogênea pela nanofase de P3HT, formando agregados volumosos sobre a matriz polimérica.

Para uma análise mais detalhada das características morfológicas das superfícies dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM, foram realizadas medidas de rugosidade a partir das imagens de altura apresentadas na Figura 25 para comparar com valores de suas respectivas espessuras, medidas no perfilômetro. Esses valores são apresentados na Tabela 4.

Figura 25- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas na dimensão de 10,0 μm x 10,0 μm .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área $10,0\ \mu\text{m} \times 10,0\ \mu\text{m}$, dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro.

SUBSTRATOS NA TEMPERATURA AMBIENTE		
Filmes da mistura P3HT:PC ₆₁ BM	R _{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	8,0	336 ± 12
800 rpm	1,8	231 ± 11
1000 rpm	1,5	199 ± 8
SUBSTRATOS A 130 °C		
Filmes da mistura P3HT:PC ₆₁ BM	R _{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	1,1	158 ± 4
800 rpm	1,2	155 ± 7
1000 rpm	1,0	140 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as informações exibidas na Tabela 4, verifica-se o quanto os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente são mais rugosos e espessos que os filmes depositados sobre substratos a 130 °C. Comportamento verificado com as análises da morfologia dos filmes nas imagens apresentadas da Figura 25. Os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, demonstram coerência no comportamento dos valores de rugosidade e espessura, ou seja, apresentam um decaimento linear com suas respectivas frequências de rotação. Entretanto, o filme da mistura depositado a 500rpm, apresenta valores de rugosidade e espessura que se diferem muito dos valores observados para os filmes da mistura depositados nas outras rotações estudadas.

Por outro lado, os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos a 130 °C, demonstram que a variação da velocidade de rotação para a deposição dos filmes não altera de maneira significativa e expressiva a rugosidade dos mesmos, pois os filmes da mistura depositados a 500 rpm e 1000 rpm apresentam valores semelhantes de rugosidade, de 1,1 nm e 1,0 nm, respectivamente. Enquanto que o filme da mistura de P3HT:PC₆₁BM depositado a uma velocidade de rotação de 800 rpm apresenta um valor de rugosidade de 1,20 nm, pouco acima dos valores observados para os filmes depositados nas outras rotações apresentadas. Percebe-se também a influencia da temperatura do substrato na espessura dos

filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM. Nota-se que as espessuras dos filmes da mistura não apresentam alterações significativas com o aumento da velocidade de rotação, exibindo valores muito semelhantes, praticamente iguais, para os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados a 500 rpm e 800 rpm, com valor de 158 nm e 155 nm, enquanto que o filme da mistura depositado a 1000 rpm apresenta uma pequena queda no valor de espessura, em relação aos filmes depositados a 500 e 800 rpm, sendo este valor de 140 nm.

Importantes resultados para a compreensão da dispersão dos nanocristais de PC₆₁BM na matriz polimérica do P3HT são as imagens de fase adquiridas para os filmes da mistura P3HT: PC₆₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos na temperatura ambiente e a 130 °C. A Figura 26, exibe as imagens de fase referente aos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente utilizando frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm. A partir das imagens de fase apresentadas na Figura 26, nota-se que processo de checagem dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM, variando a velocidade de rotação, leva a mudanças na morfologia na superfícies dos mesmos. De acordo com a literatura, as regiões cristalinas são caracterizadas por fibrilas planas (SAVENIJE et al., 2006) ou nanocristais fibrilares do P3HT, enquanto que moléculas de PC₆₁BM se difundem para formar agregados de fulereno ou cristais volumosos (VAN BAVEL et al., 2009; BRABEC et al., 2010). No estado final da formação do filme da mistura P3HT:PC₆₁BM, coexistem os cristais de P3HT, as moléculas de PC₆₁BM ou os nanocristais e a fase amorfa do P3HT (KARAGIANNIDIS et al., 2012).

Figura 26- Imagens de Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, utilizando as frequências de rotação de 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 10,0 μm x 10,0 μm no lado esquerdo e 2,0 μm x 2,0 μm no lado direito da figura.

SUBSTRATOS NA TEMPERATURA AMBIENTE

Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante disso, nota-se nas imagens de fase na dimensão 10,0 μm x 10,0 μm , apresentadas na Figura 26, a dispersão dos nanocristais de PC₆₁BM por toda a matriz

polimérica do P3HT, onde observa-se a diminuição da concentração desses nanocristais de PC₆₁BM com o aumento da velocidade de rotação. Já nas imagens de fase na dimensão 2,0 µm x 2,0 µm, verifica-se com mais nitidez os nanocristais fibrilares do P3HT. A Figura 26(D) apresenta a formação de fibrilas extensas e interconectadas, formadas de maneira aleatória na superfície do filme. A Figura 26(E), também exibe fibrilas extensas, porém são mais extensas e em menor quantidade do que as fibrilas de P3HT observadas na imagem da Figura 26(D). Já a imagem da Figura 26(F), mostra a diminuição considerável da extensão das fibrilas de P3HT e a formação de regiões com pequenas fibrilas próximas umas das outras, que estão distribuídas de forma desorganizada sobre a superfície do filme da mistura P3HT:PC₆₁BM, apresentando espaços vazios, parecidos com poros, entre as regiões com fibrilas mais empacotadas.

Mesmo estudo sobre a separação de fase entre o P3HT e o PC₆₁BM foi realizado para os filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos a 130 °C. A Figura 27 mostra as imagens de fase referente aos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos a 130 °C nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm. As imagens de fase da Figura 27(A), 27(B) e 27(C) na dimensão 20,0 µm x 20,0 µm exibem regiões com minúsculas fibrilas, referente à nanofase do P3HT, distribuídas de maneira regular por toda superfície. Na Figura 27(A), não é visível aglomerados de nanocristais característicos de moléculas de PC₆₁BM, observa-se regiões dominadas por nanofase do P3HT. Já as Figuras 27(B) e 27(C) apresentam aglomerados esféricos que provavelmente caracteriza a presença de nanocristais de PC₆₁BM distribuídos de maneira aleatória na nanofase do P3HT (BRABEC et al., 2010). Nota-se que o aumento da frequência de rotação contribui para a formação de aglomerados de nanocristais mais concentrados, ou seja, mais volumosos, e menos dispersos na nanofase do P3HT na superfície do filme da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados 1000 rpm, Figura 27(C).

Figura 27- Imagens de Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 130 °C utilizando as frequências de rotação de 500rpm (A e D), 800rpm (B e E) e 1000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 20,0 μ m x 20,0 μ m lado esquerdo e 2,0 μ m x 2,0 μ m no lado direito da figura.

SUBSTRATOS A 130 °C

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a intenção de verificar com detalhe a separação da nanofase do P3HT e do PC₆₁BM na superfície dos filmes, foi realizadas medidas de AFM nas dimensões 2,0 μ m x 2,0

μm . A imagem apresentada na Figura 27(D) exibe de maneira sutil, minúsculos pontos brancos parecidos com grãos, dispersos entre as fibrilas do P3HT. O que implica que o filme da mistura P3HT:PC₆₁BM preparado na frequência de rotação de 500 rpm, possui nanocristais de PC₆₁BM mais evidentes na imagem de dimensão 2,0 μm x 2,0 μm e não observa-se regiões com concentração de agregados de PC₆₁BM como nas imagens das Figuras 27(B) e 27(C).

Dessa forma, é possível dizer que este filme da mistura apresenta na sua superfície morfologia com domínios em nanoescala de PC₆₁BM e P3HT interpenetrastes, onde verifica-se nanocristais de PC₆₁BM dispersos entre as fibrilas curtas do P3HT. Os demais filmes da mistura P3HT:PC₆₁BM, Figuras 27(E) e 27(F), exibem regiões nas quais as fibrilas do P3HT estão mais empacotadas, com pouca separação lateral entre elas, sendo mais evidente na imagem do filme da mistura P3HT:PC₆₁BM preparados a 800 rpm, Figura 27(E).

4.3 Formação de filmes de PTB7-Th e da mistura de PTB7-Th:PC₇₁BM com ciclohexanona.

4.3.1 Filmes de PTB7-Th

Outro polímero utilizado para o estudo da formação de filmes preparados a partir da ciclohexanona, solvente ambientalmente amigável e não nocivo aos seres humanos, foi o PTB7-Th. De acordo com a literatura o polímero PTB7-Th se mostra como um doador de elétrons promissor para a fabricação de células solares orgânicas com elevados valores de eficiência (PCE) que variam entre aproximadamente 7% e valores maiores que 10% (ZHONG et al., 2017). Diante disso, foi realizado um estudo variando a temperatura dos substratos e a frequência de rotação no momento da deposição dos filmes de PTB7-Th. A concentração da solução utilizada em todo o processamento foi de 5 mg/mL, onde se encontrava aquecida a 135 °C. A Figura 28 apresenta as imagens obtidas para os filmes de PTB7-Th processados por diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos de vidro na temperatura ambiente e a 135 °C.

Figura 28- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de PTB7-Th em ciclohexanona na concentração 5 mg/mL aquecida a 135 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 135°C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as imagens ilustradas na Figura 28, verifica-se a formação de filmes com superfícies regulares e homogêneas quando são depositados sobre substratos a 135°C. Por outro lado, as imagens dos filmes de PTB7-Th depositados sobre substrato de vidro a temperatura ambiente mostram que não houve a formação de filmes com superfícies uniformes nas frequências de rotação estudadas. Observa-se a formação de regiões irregulares que apresentam descontinuidade nas regiões mais próximas das extremidades dos substratos e uma região central que visivelmente não foi possível definir se ocorreu ou não a formação de filme. Com isso, foram realizadas medidas de microscopia óptica na região central de todos os filmes de PTB7-Th, a fim de verificar se houve ou não a formação de filmes nos substratos que se encontravam a 135°C. As imagens são apresentadas na Figura 29.

Figura 29- Microscopia óptica de filmes de PTB7-Th depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 2000 rpm (E,F).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As imagens ópticas realizadas na parte central dos filmes de PTB7-Th depositados sobre substratos na temperatura ambiente, exibidas no lado esquerdo da Figura 29, demonstram a irregularidade nas superfícies, como foi observado nas regiões próximas das extremidades nas imagens da Figura 28. Mais uma vez observa-se regiões descontínuas, que

apresentam a mistura de grandes e pequenos domínios de PTB7-Th, com uma distância significativa entre eles. Nota-se também que o aumento da frequência de rotação proporciona a diminuição considerável dos grandes domínios de PTB7-Th, Figuras 29(A), (C) e (E). No entanto, os filmes preparados sobre substratos a 135 °C, lado direito da Figura 29, exibem superfícies uniformes e homogêneas, de coloração azul piscina. Demonstrando que o processamento de filmes de PTB7-Th utilizando a ciclohexanona como solvente, só é viável com substratos aquecidos na mesma temperatura da solução, 135 °C.

Espectroscopia na região do UV-vis

A Figura 30 apresenta os espectros de absorção dos filmes de PTB7-Th preparados em diferentes frequências de rotação e depositados a partir de solução e substrato de vidro na temperatura de 135 °C. A finalidade desta medida foi avaliar os espectros de absorção UV-vis e discutir o comportamento do polímero PTB7-Th depositado na forma de filme fino.

Figura 30- Espectros de absorção no UV-vis dos filmes de PTB7-Th preparados em diferentes frequências de rotação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 30 mostra que os filmes de PTB7-Th apresentam praticamente as mesmas formas espectrais, onde a influência da frequência de rotação é observada na respectiva relação das intensidades dos máximos de absorção em 638 nm e 703 nm, que pode estar relacionado com a variação das espessuras dos filmes. Dessa forma, o filme de PTB7-Th depositado em baixa frequência de rotação, 500 rpm, apresenta espectros com maiores valores de absorbância, o que sugere a formação de um filme mais espesso.

De acordo com a literatura, filmes preparados com solução de PTB7-Th em clorobenzeno, apresentam uma ampla banda de absorção entre 500 - 785 nm e duas bandas principais localizadas nos comprimentos de máximos de absorção a 638 nm e 696 nm (LIAO et al., 2014; ZHANG et al., 2015). Diante disso, é possível dizer que os espectros de absorção identificados na Figura 30, apresentam picos característicos do PTB7-Th depositado em filme fino, nos quais apresentam os comprimentos de onda de máxima absorção a 638 nm e 703 nm. O pico de absorbância na região do comprimento de onda de 703 nm, normalmente corresponde à interação π - π das cadeias ordenadas do polímero (FUKUDA et al., 2017). Esses filmes também possuem uma ampla faixa de absorção entre 450 – 795 nm, no qual sugere a formação de filmes de PTB7-Th preparados a partir de ciclohexanona com características estruturais semelhantes aos encontrados na literatura, sendo o clorobenzeno como solvente.

Microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia de força atômica foi utilizada para a caracterização da morfologia da superfície dos filmes preparados a partir de uma solução de PTB7-Th em ciclohexanona. A Figura 31 apresenta as imagens por AFM em uma visão topográfica dos filmes de PTB7-Th obtidos por *spin-coating* utilizando diferentes frequências de rotações.

Figura 31- Imagens de altura obtidas por AFM em uma visão topográfica dos filmes preparados a partir de solução de PTB7-Th em ciclohexanona e depositados por diferentes frequências de rotações: 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 2000 rpm (C e F). As medidas foram realizadas nas dimensões de 10,0 μm x 10,0 μm lado esquerdo e 2,0 μm x 2,0 μm no lado direito da figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando se compara as imagens de AFM dos filmes de PTB7-Th nas dimensões 10 μm x 10 μm observa-se uma semelhança na morfologia dos filmes preparados a 500 e 800 rpm. Nos dois casos, os filmes apresentam regiões mais claras na cor amarela, em toda a dimensão da medida, indicando maior concentração de PTB7-Th nestas regiões com altura de

aproximadamente 14,6 nm para o filme preparado a 500 rpm e altura de 14,9 nm para o filme preparado a 800 rpm. Por outro lado, o filmes de PTB7-Th preparado a 1000 rpm apresenta poucas regiões com aglomerados de PTB7-Th com altura de aproximadamente 11,5 nm sugerindo a formação de filme com domínios mais uniformes de PTB7-Th.

Nas imagens de AFM nas dimensões 2 μm x 2 μm os filmes de PTB7-Th nas três rotações estudadas apresentam de forma nítida e visível, agregados esféricos de diferentes tamanhos. O filme de PTB7-Th preparado a 500 rpm apresenta regiões com grande concentração de agregados esféricos com altura de aproximadamente 14,0 nm. A imagem de AFM mostra que os agregados esféricos possuem uma circunferência muito pequena e estão depositados uns sobre os outros de maneira irregular em toda extensão da medida. Ao analisar as imagens dos filmes de PTB7-Th preparados a 800 rpm e 2000 rpm, observa-se o aumento da circunferência das esferas, de maneira crescente e a quantidade de regiões com concentração de agregados de PTB7-Th na forma esférica vai diminuindo. Esse comportamento é verificado através da altura das estruturas de cor mais clara nas imagens dos filmes de PTB7-Th preparados a 800 rpm e 2000 rpm que apresentam valores de 12,0 nm e 11,7 nm, respectivamente.

A tabela 5 retrata os valores de rugosidade média (Rms) das imagens de altura de área 10,0 μm x 10,0 μm , apresentadas na Figura 31, juntamente com os respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro. Verifica-se que os filmes de PTB7-Th depositados a 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm possuem espessuras com valores de 93 nm, 68 nm e 36 nm, respectivamente. Diante disso, é possível sugerir a dependência da frequência de rotação com a espessura dos filmes. Por outro lado, os valores de rugosidade não apresentam essa relação direta com a frequência de rotação. Nota-se que o filme de PTB7-Th preparado a 800 rpm possui maior valor de rugosidade, 1,60 nm, que os filmes preparados a 500 rpm e 2000 rpm com valores de 1,5 nm e 1,4 nm, respectivamente. Resultados que corroboram com as imagens de altura na dimensão 2,0 μm x 2,0 μm , apresentadas nas Figuras 31(D), 31(E) e 31(F), analisadas anteriormente.

Tabela 5- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 10,0 μm x 10,0 μm , dos filmes de PTB7-Th preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro.

SUBSTRATOS A 135 °C		
Filmes de PTB7-Th	R _{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	1,5	93 $\pm$ 2
800 rpm	1,6	68 $\pm$ 4
2000 rpm	1,4	36 $\pm$ 4

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM

Depois do estudo e caracterizações da formação dos filmes de PTB7-Th utilizando a ciclohexanona como solvente, foi realizado estudo semelhante para a mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, com a finalidade de identificar os parâmetros ideais de processamento dos filmes da mistura e verificar a possível aplicação destes filmes como camada ativa em células solares orgânicas. Para isso, foram utilizados substratos de vidro na temperatura ambiente e a 135 °C para deposição dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM em diferentes frequências de rotação. As imagens obtidas para os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM estão apresentadas na Figura 32. As imagens demonstram que os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM apresentam comportamento semelhantes aos identificados para os filmes do PTB7-Th puro, apresentados no item anterior. Constata-se que tanto o PTB7-Th puro quanto a mistura PTB7-Th:PC₇₁BM não formam filmes finos sobre substratos na temperatura ambiente. O que se observa é a formação de superfícies com várias “rachaduras”, como se as moléculas da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM em contato com a superfície do substrato na temperatura ambiente enrijecessem em lugares específicos, não ocorrendo a formação homogênea e ordenada de filmes finos. Demonstram que a metodologia viável para a formação de filmes finos com superfícies uniformes e regulares ocorre apenas com substratos na mesma temperatura de aquecimento da solução de ciclohexanona a 135 °C.

Figura 32- Imagens de filmes preparados a partir de uma solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona na concentração 10 mg/mL proporção (1:1) aquecida a 135 °C, nos quais foram depositados por spin-coating em diferentes frequências de rotação sobre substratos na temperatura ambiente e a 135 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o intuito de visualizar com nitidez as características das estruturas formadas sobre as superfícies dos substratos que se encontrava na temperatura ambiente e verificar a formação de filmes finos sobre substratos a 135 °C, os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM ilustrados na Figura 32, foram caracterizados por microscopia óptica.

Figura 33- Microscopia óptica de filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos de vidro em diferentes temperaturas nas frequências de rotação de 500 rpm (A,B), 800 rpm (C,D) e 2000 rpm (E,F).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As imagens de microscopia óptica, Figuras 33(A), 33(C) e 33(E), referentes aos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, demonstram formação de superfícies que não caracterizam a formação de um filme. Verifica-se na imagem da Figura 33(A) a formação de regiões com grande concentração de

aglomerados espaçados de tal maneira que é visível a superfície do vidro. Com o aumento da frequência de rotação, Figuras 33(C) e 33(E), ocorre a diminuição das regiões de grande concentração de aglomerados, mas não é o suficiente para cobrir toda a superfície dos substratos, permanecendo visível regiões do vidro. No entanto, as imagens óticas dos filmes de PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substrato de vidro na temperatura de aproximadamente 135 °C, Figuras 33(B), 33(D) e 33(F), identificamos a formação de filmes com estruturas regulares e uniformes distribuídos em toda extensão dos substratos. O que indica que o fator temperatura do substrato e da solução de ciclohexanona é primordial para a formação de filmes finos da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM sobre substrato de vidro. Com isso, foi possível identificar a metodologia para a formação de filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente e a partir desses resultados os filmes da mistura foram caracterizados por UV-vis, AFM e medidas de espessuras no perfilômetro.

Espectroscopia na região do UV-vis

A Figura 34 apresenta os espectros de absorção dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados em diferentes frequências de rotação a partir de solução e substrato de vidro na temperatura de 135 °C. Nota-se dois picos de comprimentos de onda de máxima absorção na faixa entre 550-750 nm característicos de PTB7-Th em filmes, como foi mencionado no capítulo anterior. Outros dois picos menos intensos são observados na faixa entre 350-550 nm, mais precisamente nos comprimentos de onda de máxima absorção em 374 nm e 482 nm o que caracteriza a presença de moléculas PC₇₁BM nos filmes de PTB7Th:PC₇₁BM (FUKUDA et al., 2017). Com isso, observa-se que a mistura de PC₇₁BM com o PTB7-Th amplia a faixa de absorção dos filmes entre os comprimentos de onda de 350 nm a 750 nm.

Figura 34- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substrato de vidro a 135 °C nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, apresentados na Figura 34, demonstram que o aumento da frequência de rotação no momento da deposição dos filmes da mistura acarreta no pequeno alargamento dos picos e na diminuição da intensidade de absorção de fótons. Que sugere a formação de filmes mais finos preparados a 800 rpm e 2000 rpm.

Microscopia de força atômica (AFM).

A Figura 35 apresenta imagens de microscopia de força atômica (AFM) de altura e fase das superfícies dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos a 135°C nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm.

Figura 35- Imagens de Altura e Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados sobre substratos na temperatura de 135 °C, utilizando as frequências de rotação de 500 rpm (A e D), 800 rpm (B e E) e 2000 rpm (C e F). As medidas de Altura foram realizadas nas dimensões de 10,0 µm x 10,0 µm lado esquerdo e as medidas de Fase nas dimensões 2,0 µm x 2,0 µm, lado direito da figura.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a literatura, em sistemas polímero:fulereno (BHJ), os pontos mais claros observados nas imagens de altura exibidas nas Figuras 35(A), (B) e (C), são os

domínios ricos em PC₇₁BM incorporados na nanofase de PTB7-Th, região mais escura das imagens (COLLINS et al., 2013; GUO et al., 2015; LIANG et al., 2010). Nota-se que os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados a 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm, exibem domínios ricos em PC₇₁BM com altura de 365 nm, 217 nm e 169 nm, respectivamente. O aumento da frequência de rotação proporciona a diminuição do tamanho e altura dos domínios de PC₇₁BM na matriz polimérica.

As imagens de Fase, Figuras 35(D), 35(E) e 35(F), obtidas para os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, corroboram com as imagens de altura, pois exibem de forma clara a separação de fase entre o polímero PTB7-Th e a molécula pequena PC₇₁BM, como também a região da nanofase do polímero PTB7-Th. Após análise das imagens de altura, apresentadas no lado esquerdo da Figura 35, foram extraídas para cada um dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM valores de rugosidade média (R_{ms}) para comparação com suas respectivas espessuras, medidas no perfilômetro. Esses valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Valores de rugosidade média obtidos das imagens de altura, de área 10,0 μm x 10,0 μm , dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM preparados em diferentes frequências de rotação e depositados sobre substratos a 130°C, juntamente com seus respectivos valores de espessuras medidos no perfilômetro.

SUBSTRATOS A 135 °C		
Filmes da mistura PTB7-Th:PC ₇₁ BM	R_{RMS} (nm)	Espessura (nm)
500 rpm	62,30	337 $\pm$ 10
800 rpm	38,00	211 $\pm$ 8
2000 rpm	27,80	112 $\pm$ 8

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados exibidos na Tabela 6 mostram que independente da rotação utilizada para a deposição dos filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, os mesmos apresentam valores expressivos de rugosidade e espessura, que tendem a diminuir com o aumento da frequência de rotação. Logo, o filme da mistura preparado a 500 rpm, apresenta maior valor de rugosidade e espessura, 337 nm e 62,30 nm, respectivamente. Diante disso, estes resultados deixam claro que para a mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, o uso de aditivos para diminuir o tamanho dos grãos do C₇₁ é essencial, o que não ocorre no sistema P3HT:PC₆₁BM.

4.4 Dispositivos (BHJ) fabricados a partir de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona.

As caracterizações dos dispositivos contendo a mistura de P3HT:PC₆₁BM foi efetuada a fim de estudar e compreender as propriedades optoeletrônicas utilizando a ciclohexanona como solvente no preparo da camada ativa. Para isso, foram realizados experimentos variando a espessura dos filmes da camada ativa, a temperatura do substrato e a temperatura após a deposição dos filmes da camada ativa. Ao final desse estudo, será possível identificar os melhores parâmetros para a fabricação de dispositivos de P3HT:PC₆₁BM utilizando um solvente não halogenado e ambientalmente amigável e comparar sua performance com os dispositivos de P3HT:PC₆₁BM preparados com diclorobenzeno um solvente halogenado e altamente tóxico ao meio ambiente.

4.4.1 Efeito da espessura na eficiência do dispositivo

O desempenho dos dispositivos depende de muitos parâmetros relacionados ao processo de preparação de células solares orgânicas, como a espessura do filme da camada ativa, o tempo de secagem, a temperatura do tratamento térmico pós-secagem, entre outros (CHEN et al., 2015). A otimização da espessura da camada ativa é uma etapa importante, pois ela pode alterar as propriedades ópticas e elétricas do dispositivo, a fim de obter alta corrente de curto-circuito (J_{sc}) e elevada eficiência de conversão de energia (PCE) (CHEN et al., 2015). Perante o exposto, os dispositivos de P3HT:PC₆₁BM foram preparados a fim de se investigar a possibilidade do uso da ciclohexanona como solvente de processamento da camada ativa avaliando o desempenho dos dispositivos. Para isto, no primeiro momento, investigou-se a performance do dispositivos em função da espessura da camada ativa. A Figura 36 mostra as características J - V resultantes das medidas sob iluminação dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM com diferentes espessuras da camada ativa, as quais foram depositadas sobre substratos a 120 °C e solução de ciclohexanona a 130 °C.

Figura 36- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM com diferentes espessuras da camada ativa. Os dispositivos foram fabricados sobre substratos a 120 °C, a partir de solução de P3HT:PCBM (1:1) em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL e temperatura de 130 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de J - V , observadas na Figura 36 apresentam comportamento diferente quando se observa com mais detalhe a intersecção com o eixo y (região identificada por um círculo na Figura 36), correspondente à região da densidade de corrente (J_{sc}). A imagem ampliada nesta região demonstra que o início da curva referente ao dispositivo com espessura de 250 nm é semelhante ao dispositivo com 174 nm de espessura. O mesmo comportamento é observado para os dispositivos com espessura de 230 nm com o de 215 nm e para os dispositivos com 211 nm com o de 188 nm de espessura da camada ativa. O comportamento dos parâmetros: J_{sc} , V_{oc} , FF e eficiência (PCE) dos dispositivos em função da espessura foram verificados e analisados com mais detalhe a partir da Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros extraídos das curvas de J-V em função da espessura da camada ativa dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM apresentados na Figura 37.

Espessura (nm) Camada ativa P3HT:PC₆₁BM	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
250±10	5,48±0,44	0,62±0,01	44±2	1,5±0,1
230±12	5,99±0,40	0,62±0,01	44±1	1,6±0,1
215±10	5,97±0,33	0,63±0,01	44±1	1,7±0,1
211±3	5,77±0,32	0,63±0,01	45±1	1,6±0,1
188±13	5,72±0,22	0,62±0,01	45±1	1,6±0,1
174±9	5,50±0,30	0,62±0,01	42±6	1,4±0,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados apresentados na Tabela 7, demonstram que a variação da espessura da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM não apresenta impacto expressivo nos parâmetros avaliados. Observa-se que o V_{oc} praticamente não varia com a espessura, pois este parâmetro depende dos níveis de energia doador/aceitador e da função trabalho dos contatos (COUTINHO, 2011). Como foram mantidos os mesmos materiais, não é esperado que ocorra mudança neste parâmetro. O parâmetro com maior variação com a modificação da espessura da camada ativa é a densidade de corrente (J_{sc}). Nota-se um decaimento linear do J_{sc} com a diminuição da espessura da camada ativa, a partir de 230 nm. No entanto, os valores de eficiência dos dispositivos não acompanharam essa linearidade observada nos valores de J_{sc} , mantendo-se semelhante para todos. Ao analisar os dados referente ao dispositivo de P3HT:PC₆₁BM com espessura da camada ativa de 250 nm, verifica-se que apesar do filme apresentar o maior valor de espessura a eficiência do dispositivo é semelhante com a dos outros dispositivos. Este comportamento sugere que o aumento da espessura da camada ativa não contribui para o aumento da eficiência dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM preparado com ciclohexanona como solvente de processamento.

Diante disso, os resultados indicam que a deposição dos filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM sobre substratos aquecidos a 120°C, não é uma metodologia adequada para a fabricação de dispositivos com bons desempenhos.

4.4.2 *Efeito da temperatura do substrato na performance do dispositivo*

Diante do comportamento observado para os dispositivos de P3HT:PC₆₁BM na sessão anterior, 4.6.1. a etapa de deposição da camada da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM foi

otimizada para a solução de ciclohexanona, a fim de avaliar até que ponto é necessário o aquecimento do substrato antes da deposição da camada ativa e identificar o quanto esse procedimento (aquecimento do substrato) influencia na performance do dispositivo.

Para isso, os filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM (1:1) foram preparados a partir de solução de ciclohexanona aquecida a 130 °C na concentração de 10 mg/mL (1:1) e depositados na frequência de rotação de 500 rpm sobre substratos aquecidos em diferentes temperaturas. Os desempenhos dos dispositivos foram avaliados com base nas medidas de J-V sob iluminação e as curvas estão apresentadas na Figura 37.

Figura 37- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM no qual a camada ativa foi depositada sobre substratos em diferentes temperaturas, a partir de solução de P3HT:PC₆₁BM (1:1) em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL a 130 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se, na Figura 37, que o desempenho do dispositivo no qual a camada ativa foi depositada sobre substrato na temperatura ambiente apresenta uma nítida melhora em relação aos dispositivos onde a camada ativa foi depositada sobre substratos aquecidos. Verifica-se também, a variação da densidade de corrente (J_{sc}) e do fator de preenchimento (FF) quando a temperatura do substrato se aproxima da temperatura ambiente. O que sugere uma relação entre a melhora no desempenho do dispositivo de P3HT:PC₆₁BM e a mudança na metodologia para deposição da camada ativa. Dessa forma, fica evidente que a deposição da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM sobre substrato na temperatura ambiente resulta na

otimização dessa etapa. Esta metodologia proporcionou o aumento da espessura do filme da camada ativa para 287 nm, o que provavelmente contribuiu para uma melhor dissociação de éxcitons e transporte de carga, levando o aumento da eficiência do dispositivo, valor este de 2,9 %.

4.4.3 Tratamento térmico pós deposição da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM

Um dos parâmetros que influencia na morfologia da camada ativa de sistemas P3HT:PCBM é o tratamento térmico pós formação do filme. O tratamento térmico induz uma maior mobilidade molecular dentro do sistema, permitindo o rearranjo espacial das cadeias de polímero e moléculas de fulereno (CAMPOY-QUILES et al., 2008), promovendo o desenvolvimento de dispositivos de P3HT:PCBM (BHJ) com alta eficiência (CAMPOY-QUILES et al., 2008; LI et al., 2005). Em decorrência disso, foi realizado um estudo para avaliar o efeito do tratamento térmico na eficiência do dispositivo de P3HT:PC₆₁BM otimizado para o uso da ciclohexanona como solvente de processamento, descrito no item 3.5.3.1. A Figura 38 mostra as curvas *J-V* dos dispositivos onde os filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM foram submetidos ao tratado térmico a diferentes temperaturas.

Figura 38- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM de acordo com a otimização da etapa da deposição da camada ativa: Solução de P3HT e PC₆₁BM em ciclohexanona na proporção (1:1), concentração de 10 mg/mL a 130 °C, os filmes da camada ativa depositados sobre substratos na temperatura ambiente na frequência de rotação de 500 rpm. Cada curva é representada pela média entre seis medidas ao tratamento térmico a diferentes temperaturas durante 5 minutos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de *J-V*, Figura 38, exibem nítida diferença nos desempenhos de cada um dos dispositivos. Observa-se uma melhora crescente nas medidas de J_{sc} com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 140 °C após deposição da camada ativa. Os valores foram de 5,13 mA/cm² para o dispositivo não tratado termicamente, chegando a 8,82 mA/cm² para o dispositivo tratado a 140 °C. A melhora do J_{sc} nos dispositivos submetidos ao tratamento térmico a 140 °C pode ser atribuída à melhora da morfologia do filme da camada ativa, o que facilita mais vias de percolação para o transporte de carga e, portanto, aumentando o J_{sc} (SWINNEN et al., 2006). Os valores de PCE responderam de maneira semelhante aos valores de J_{sc} , chegando a 2,9 % para dispositivo tratado a 140 °C.

No entanto, o dispositivo submetido ao tratamento térmico a 160 °C apresenta queda no J_{sc} e PCE, com valores de 7,45 mA/cm² e 1,5 %, respectivamente. A origem dessa instabilidade pode estar relacionada com a degradação da morfologia da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM resultante da formação de grandes agregados de PC₆₁BM (MA et al., 2005). Tais agregações podem se formar devido à separação de fases como resultado do tratamento térmico a temperaturas mais elevadas. Esses agregados interrompem o transporte de carga e,

assim, resulta na redução do desempenho do dispositivo (KADEM; HASSAN; CRANTON, 2016).

4.4.4 Comparação dos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM com solventes ciclohexanona e diclorobenzeno

Após a identificação dos parâmetros adequados para o desenvolvimento de células solares orgânicas de P3HT:PC₆₁BM (BHJ) empregando a ciclohexanona como solvente de processamento, a etapa seguinte foi comparar as propriedades fotovoltaicas destes dispositivos com os preparados como referência a partir de soluções em o-diclorobenzeno. Os dispositivos estudados no presente trabalho foram fabricados com a estrutura: ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PC₆₁BM/Ca/Al. Os filmes da camada ativa foram processados a partir de ciclohexanona na concentração de 20 mg/mL a 130 °C e como referência, o-diclorobenzeno, na concentrações de 40 mg/mL a 60 °C. As características *J-V* dos dispositivos processados em ciclohexanona e diclorobenzeno (referência) estão representadas na Figura 39. Os parâmetros extraídos das curvas *J-V* e os valores das espessuras dos filmes da camada ativa dos dispositivos P3HT:PC₆₁BM estão resumidos na Tabela 8.

Figura 39- Curvas de *J-V*, sob iluminação, referentes aos dispositivos de P3HT:PC₆₁BM (1:1) processados a partir de diferentes solventes: ciclohexanona e diclorobenzeno.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8- Comparação dos parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 39 juntamente com seus respectivos valores de espessura.

Dispositivos P3HT:PC₆₁BM	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Espessura (nm)
Ciclohexanona	8,83±0,41	0,57±0,01	56±2	2,9±0,1	287±8
Diclorobenzeno	8,63±1,03	0,60±0,01	66±3	3,4±0,3	222±5

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Tabela 8, os valores de J_{sc} e V_{oc} do dispositivo de P3HT:PC₆₁BM preparado a partir de ciclohexanona são muito semelhantes aos valores encontrados para o dispositivo de referência, preparado com diclorobenzeno. As diferenças observadas foram nos valores de FF , PCE e espessura. O dispositivo preparado com ciclohexanona possui uma camada ativa mais espessa que o dispositivo de referência e menores valores de FF e PCE. Esse pequeno decaimento no valor da eficiência se mostra irrelevante, pois o comportamento do dispositivo observado pela curva J - V , Figura 39, demonstra que foi possível fabricar um dispositivo no qual a camada ativa de P3HT:PC₆₁BM foi preparada a partir de um solvente não halogenado, não aromático e ambientalmente amigável, com um desempenho comparável ao dispositivo de referência (diclorobenzeno), que usa um solvente halogenado, aromático e de alta toxicidade no preparo da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM.

4.5 Dispositivos (BHJ) fabricados a partir de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona.

As caracterizações dos dispositivos contendo a mistura de PTH7-Th:PC₇₁BM foi efetuada a fim de estudar e compreender as propriedades optoeletrônicas utilizando a ciclohexanona como solvente no preparo da camada ativa. Para isso, foram realizados experimentos variando a concentração da solução, a razão em massa entre o PTB7-Th e o PC₇₁BM, a velocidade de rotação e a porcentagem de DIO (solvente aditivo) para o preparo dos filmes da camada ativa. Ao final desse estudo, será possível identificar os melhores parâmetros para a fabricação de dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando solvente não halogenado e ambientalmente amigável e comparar sua performance com os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM preparados com clorobenzeno um solvente halogenado e altamente tóxico ao meio ambiente.

4.5.1 Concentração da solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona - eficiência do dispositivo

Ao iniciar os estudos do processamento da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente, verificou-se no primeiro momento relação da concentração da solução com a performance dos dispositivos. Para isso, foram utilizadas soluções de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona nas concentrações de 10 mg/mL, 20 mg/mL e 35 mg/mL na proporção (1:1) para o preparo dos filmes da camada ativa depositados com velocidade de rotação de 500 rpm. Sabe-se que polímeros de alto desempenho, como o PTB7-Th, e os derivados de fulerenos apresentam pouca solubilidade em solventes não clorados comumente utilizados em OPVs (SRINIVASAN et al., 2015; ZHANG et al., 2016; ZHOU et al., 2016). Adição do 1,8-diiodoctano (DIO) (aditivo) na solução para a deposição da camada ativa ajuda a garantir uma morfologia adequada dos filmes, pois garante a solubilidade e a dispersão homogênea do material aceitador de elétrons, o que evita a aglomeração de grandes domínios segregados do PC₇₁BM na matriz polímero/fulereno (GUO et al., 2017; LOW et al., 2011). Proporcionando a desejada separação de fase entre o doador e o aceitador conferindo uma nanomorfologia favorável para a geração de fotocorrente e consequentemente na melhora do desempenho fotovoltaico (SRINIVASAN et al., 2015). As concentrações na faixa de 3% a 5% em volume são comumente encontradas como as concentrações ótimas de aditivo (DIO) para melhorar o transporte de carga em dispositivos BHJs (LI et al., 2011; LIANG et al., 2010).

Diante disso, no presente trabalho, foram adicionados 5% de DIO nas soluções com diferentes concentrações de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona. A Figura 40 exibe as curvas de J - V dos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM onde os filmes da camada ativa foram depositados a 500 rpm nas concentrações de 10 mg/mL, 20 mg/mL e 35 mg/mL com 5% de aditivo (DIO). A partir das curvas J - V exibidas na Figura 40 foram calculados os parâmetros J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE. E para a análise dos resultados os dados são apresentados na Tabela 9 juntamente com os valores de espessura relativa aos filmes da camada ativa de cada um dos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM.

Figura 40- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM proporção (1:1), no qual foram fabricados nas concentração de 10 mg/mL, 20 mg/mL e 35 mg/mL utilizando 5% de DIO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9- Parâmetros extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 40 juntamente com seus respectivos valores de espessura.

Concentrações (mg/mL)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Espessura (nm)
10	10,18	0,81	56	4,5	100±9
20	11,54	0,80	33	3,0	282±9
35	7,15	0,52	28	1,0	459±13

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de J - V exibidas na Figura 40 possuem comportamentos distintos em função da concentração das soluções de preparo dos filmes da camada ativa. Os dados apresentados na Tabela 9, mostram que o V_{oc} não varia significativamente para os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM preparados nas concentrações de 10 mg/mL e 20 mg/mL. No entanto, nota-se uma queda significativa do V_{oc} referente ao dispositivo preparado na concentração de 35 mg/mL com valor de 0,52 V. Os valores de corrente de curto circuito (J_{sc}) aumenta de 10,18 mA/cm² para 11,54 mA/cm² com o aumento da concentração da solução da camada ativa de 10 mg/mL para 20 mg/mL respectivamente, e decai para 7,15 mA/cm² para dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM preparado na concentração de 35 mg/mL. Já os valores do fator de preenchimento (FF) e eficiência (PCE) demonstram um decaimento com o aumento da

espessura dos filmes da camada ativa. Sendo o dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM preparado na concentração de 10 mg/mL o que apresentou a melhor performance, com eficiência de 4,5 %, FF de 55 % e espessura de 100 nm.

4.5.2 Proporção de PTB7-Th e PC₇₁BM na camada ativa depositadas

Na primeira etapa do estudo dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM preparado com ciclohexanona como solvente, sessão 4.7.1, identificou-se o parâmetro concentração da solução da camada ativa. Logo, os dispositivos onde os filmes da camada ativa foram preparados com solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL foram o que apresentaram maior valor de eficiência, de 4,5 %. Diante disso, a concentração da solução de preparo dos dispositivos foi fixada para 10 mg/mL, a fim de avaliar a proporção em massa de PTB7-Th e PC₇₁BM nos filmes da camada ativa aplicando diferentes velocidades de rotação no momento da deposição dos filmes. As medidas *J-V*, sob iluminação, obtidas para os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM são apresentadas na Figura 41.

Figura 41- Curvas de *J-V*, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM depositados por spin coating nas velocidades de rotação de 500 rpm (A), 800 rpm (B) e 2000 rpm (C), preparados nas proporção (1:1) e (1:1,5).

(continua)

(continuação)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Fica evidente nas curvas de J - V , Figuras 41 (A), (B) e (C), a melhora na eficiência dos dispositivos quando a proporção polímero/fulereno é de (1:1,5). Verifica-se o aumento significativo do J_{sc} independente da velocidade de rotação aplicada para depositar os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM. Já o V_{oc} não apresenta variações expressivas com a velocidade de rotação e nem com a proporção polímero/fulereno, exibindo valores que oscilam entre 0,80 V e 0,81 V. O comportamento dos parâmetros: FF e PCE em função da velocidade de rotação para os dispositivos com camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM nas proporções (1:1) e (1:1,5), podem ser vistos de maneira mais clara na Figura 42.

Figura 42- FF (A) e PCE (B) calculados a partir da curvas de J-V (Figura 41) em função da velocidade de rotação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O parâmetro fator de preenchimento (*FF*), Figura 42 (A), decresce em função da velocidade de rotação para a proporção (1:1) e apresenta um crescimento quase linear para a proporção (1:1,5). Os dispositivos preparados na proporção (1:1,5) também apresentam valores de fator de preenchimento (*FF*) elevado e todos possuem a mesma tensão de circuito aberto (V_{oc}) (Figura 41) o que indica que a morfologia da superfície da camada ativa da mistura polímero/fulereno fornece uma interface ideal com a camada de transporte de buraco (cargas positivas) depositada no topo dos dispositivos (Ca/Al) (SALAMANDRA et al., 2017).

Quanto ao parâmetro eficiência do dispositivo (*PCE*), Figura 42(B), é observada uma relação crescente com a velocidade de rotação para a proporção (1:1,5) até a rotação de 800 rpm e uma tendência decrescente para a proporção (1:1). Observa-se que o aumento da proporção do derivado de fullereno, o PC₇₁BM, no filme da camada ativa PTB7-Th:PC₇₁BM (1:1,5) aumenta significativamente a eficiência dos dispositivos depositados a 500 rpm, 800 rpm e 2000 rpm, Figura 43(B). Obtendo valor máximo de eficiência para o dispositivo preparado na velocidade de rotação de 800 rpm e proporção (1:1,5). Portanto, fica evidente que a tendência do desempenho dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM apresenta uma correlação mais fraca em relação aos parâmetros de revestimento dos filmes (velocidade de rotação). O que indica que as características físicas/morfológicas dos filmes da camada ativa são mais dependentes da formulação da solução, como a proporção polímero/fulereno. Para entender a dependência do desempenho do dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM com mais detalhe, o *PCE* de todos os dispositivos apresentados na Figura 42 (B) em função da espessura dos filmes da camada ativa são apresentados na Figura 43.

Figura 43- Dependência do PCE com a espessura dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM nas proporções (1:1) e (1:1,5).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A eficiência dos dispositivos (PCE) em função da espessura dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM exibe a mesma tendência para as proporções (1:1) e (1:1,5), Figura 43. Porém a eficiência dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM preparados na proporção (1:1,5) aumenta significativamente em relação a proporção (1:1). Além disso, a Figura 43 mostra claramente que espessuras diferentes podem convergir para o desempenho equivalente do dispositivo (e vice-versa, a mesma espessura leva a um desempenho diferente), o que indica que a formulação da solução da camada ativa também afeta a morfologia interna ou superficial da heterojunção em massa. Resultados semelhantes foram abordados por Luigi Salamandra e colaboradores com o estudo: Papel da concentração da mistura de PTB7-Th:PC₇₁BM em *orto*-xileno no desempenho de células solares de polímeros (SALAMANDRA et al., 2017).

4.5.3 Aditivo-DIO e desempenho do dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM.

A morfologia das células solares orgânicas depende das condições de processamento e determina criticamente os processos físicos básicos na camada fotoativa, incluindo absorção de luz, dissociação de éxcitons, transporte de carga, extração de carga e recombinação (SPRAU et al., 2015). Portanto, algumas técnicas de processamento como tratamentos térmicos, mistura de solventes ou adicionando aditivos adequados a solventes, geralmente são empregados para ajustar a morfologia das camadas ativas para otimizar o desempenho das células solares orgânicas (LI et al., 2011). Entre esses métodos de processamento, a adição de aditivos solventes de baixa volatilidade, durante o processamento da camada ativa é a abordagem mais simples e efetiva para otimizar a morfologia da camada ativa no dispositivo (WAN et al., 2016). Assim, aditivos solventes como 1,8-octanoditol (ODT), 1,8-diiodooctano (DIO), N-metil-pirrolidona (NMP) e 1-cloronaftaleno foram utilizados seletivamente para otimizar as morfologias dos filmes da camada ativa de células solares orgânicas com base em diferentes materiais (WAN et al., 2016).

Perante o exposto, o presente trabalho avaliou a porcentagem de DIO (aditivo) na solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona, a fim de estudar a influência do aditivo no desempenho dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM e entender o efeito sobre a morfologia dos filmes da camada ativa. Para isso, todos os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM foram processados nas mesmas condições, variando apenas a porcentagem de DIO. As curvas *J-V* dos dispositivos de PTB7: PC₇₁BM baseados em ciclohexanona, processadas com e sem aditivo (DIO), são mostradas na Figura 44 e as características elétricas resultantes estão resumidas na Tabela 10.

Figura 44- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM que foram depositados a 800 rpm utilizando uma solução na concentração de 10 mg/mL proporção (1:1,5) com 0%, 3%, 5% e 8% de DIO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10- Parâmetros extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 44 juntamente com seus respectivos valores de espessura.

DIO (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Espessura (nm)
0	4,70±0,03	0,78±0,01	39±2	1,4±0,1	191±4
3	10,29±0,56	0,80±0,01	54±1	4,4±0,2	83±6
5	11,74±0,24	0,81±0,01	57±1	5,5±0,1	75±2
8	8,61±0,43	0,80±0,01	54±2	3,7±0,2	90±5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme observado a partir das curvas de J - V , Figura 44 e as características dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM na Tabela 10, o desempenho do dispositivo é menor na ausência de DIO. Pode-se verificar que o dispositivo sem aditivo exibiu o PCE mais baixo de 1,4% com V_{oc} de 0,78 V, J_{sc} de 4,70 mA/cm² e FF igual a 39%. Enquanto que os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM com 3% e 5% de DIO mostram a performance fotovoltaica melhorada com PCE de 4,4% (V_{oc} = 0,80 V, J_{sc} = 10,29 mA/cm² e FF = 54%) e 5,5% (V_{oc} = 0,81 V, J_{sc} = 11,74 mA/cm² e FF = 57%), respectivamente. No entanto, com o aumento adicional de DIO até 8%, o J_{sc} diminuiu para 8,61 mA/cm² reduzindo consequentemente o PCE para 3,4% em comparação com o melhor dispositivo com 5% de DIO.

Observa-se também a relação da porcentagem de DIO com a espessura dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM. De acordo com a Tabela 10, nota-se a diminuição da espessura dos filmes com o aumento da porcentagem de aditivo (DIO) nas camadas ativas. Os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM com 3%, 5% e 8% de DIO apresentam valores de espessura de 83 nm, 75 nm e 90 nm, respectivamente, que são relativamente inferiores a espessura do filme da camada ativa do dispositivo com 0% de DIO, com valor de 191 nm. A partir dos resultados acima, é possível dizer que os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM sem aditivo (DIO), apenas ciclohexanona como solvente, não produziram células solares de polímero eficientes, consequentemente a adição de aditivo de processamento (DIO) aumentou significativamente tanto J_{sc} quanto FF , com a diminuição da espessura dos filmes.

A melhora significativa dos desempenhos fotovoltaicos com adição de aditivo (DIO) é causada pela mudança na morfologia dos filmes da camada ativa (LIANG et al., 2010). Diante disso, foram realizadas caracterizações para entender o efeito do aditivo (DIO) sobre as propriedades ópticas e morfológicas da superfície dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM.

4.5.3.1 *Espectroscopia na região do UV-vis*

Para investigar o impacto das combinações solvente (ciclohexanona) e aditivo (DIO) na formação dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM, primeiro foi realizada medidas de absorção dos filmes sem DIO e com 3%, 5% e 8% de DIO. Os espectro de absorção dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM são exibidos na Figura 45.

Figura 45- Espectros de absorção do UV-vis dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM processados a partir de diferentes porcentagens de aditivo (DIO).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de absorção de UV-vis apresentados na Figura 45, revelam regiões características do PTB7-Th na faixa de comprimento de onda de 550-750 nm (NAGARJUNA et al., 2017) e absorções complementares aparentes a 375 nm e 480 nm, referente as moléculas do PC₇₁BM (HUANG et al., 2015), promovendo uma ampla absorção dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM entre os comprimentos de onda de 350-750nm. Com adição de aditivo DIO nos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM verifica-se uma queda considerável na absorbância. Uma explicação para esse comportamento é a diferença de espessura dos filmes. O filme da camada ativa sem aditivo possui espessura de 191 nm enquanto que os filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO apresentam espessuras que variam entre 75-90 nm. No entanto, os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM com aditivo (DIO) exibem melhora nos parâmetros fotovoltaicos como o J_{sc} , V_{oc} , FF e PCE (Tabela 10 no item 4.5.3) em comparação com os dispositivos sem DIO. Que demonstra claramente que o aumento das densidades de fotocorrentes (J_{sc}) em função da adição de DIO não se deve a uma alteração na espessura dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM e sim a otimização de uma nanomorfologia favorável que melhora a eficiência dos dispositivos. Por outro lado, observa-se que o excesso de DIO (8%) acarreta na queda da absorbância, acompanhada na redução do desempenho do dispositivo (Tabela 10 no item 4.5.3). Diante disso, para uma

melhor interpretação dos resultados apresentados, foi realizada medidas de AFM para caracterização da morfologia dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM com e sem DIO.

4.5.3.2 *Microscopia de força atômica (AFM).*

Para analisar e comparar ainda mais o impacto do aditivo solvente (DIO) nas propriedades dos filmes da camada ativa do PTB7-Th:PC₇₁BM, foram realizadas medidas de altura e fase das superfícies dos filmes da camada ativa por microscopia de força atômica (AFM) no modo tapping (10,0 μm x 10,0 μm), conforme descrito na Figura 46. Ao depositar o filme da camada ativa de PTB7-Th: PC₇₁ BM a partir de solvente puro, a ciclohexanona, sem adição de DIO (Figuras 46(A) e (E)) observa-se a formação de grãos uniformemente distribuídos sobre a superfície do filme com dimensões variando entre 400-800 nm e apresenta rugosidade média (RMS) de 32,6 nm. Sabe-se que os grãos observados nas imagens de AFM de altura e fase, Figuras 46(A) e (E), são grandes domínios ricos em PC₇₁BM incorporados na matriz polimérica de PTB7-Th região escura nas imagens. Esse comportamento foi relatado no capítulo referente aos filmes da mistura de PTB7-Th:PC₇₁BM e também corroboram com muitas outras pesquisas em sistema polímero: fulereno (BHJ) (COLLINS et al., 2013; HUANG et al., 2015; LIANG et al., 2010).

Em contraste, ao usar o aditivo DIO juntamente com o solvente de processamento, a ciclohexanona, os grandes domínios ricos em PC₇₁BM não são mais visíveis nas imagens AFM e os filmes da camada ativa apresentam superfícies com uma morfologia homogênea, o que implica que a solubilidade do PC₇₁BM na matriz polimérica do PTB7-Th aumentou com a ajuda do DIO permitindo uma heterojunção bem misturada dos dois componentes no filme da camada ativa. Com isto, verifica-se a diminuição da rugosidade média (RMS) dos filmes processados com 3%, 5% e 8% de DIO, que exibem respectivamente 6,21 nm, 6,60 nm e 11,54 nm. Portanto, esse comportamento explica o aumento do J_{sc} , FF e PCE verificado através dos parâmetros obtidos da curva J-V dos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM com DIO. O que indica que a formação de redes percoladas bem conectadas em combinação com a separação de fases em nanoescala, melhora o desempenho do dispositivo (CHO et al., 2009).

Figura 46- Imagens de Altura e Fase, medidas por AFM, da superfície dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM processados com 0% DIO (A e E), 3% DIO (B e F), 5% DIO (C e G) e 8% DIO (D e H) sobre substratos à 135 °C na frequência de rotação de 800 rpm. A dimensão das medidas foi de 10,0 µm x 10,0 µm.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, nota-se que o excesso de DIO (8%) no processamento dos filmes da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM, Figuras 46(D) e (H), acarreta no aumento da rugosidade para 11,54 nm com a formação de excesso de agregados na superfície, exibindo uma morfologia mais grosseira em comparação com os filmes com 3% e 5% de DIO. Resultado semelhante foi descrito por Wanjung Kim e colaboradores (KIM et al., 2015). Onde sugerem que o DIO em excesso (8%) pode atuar como um co-solvente concorrente com o solvente de processamento, o clorobenzeno. Permanecendo após a formação de uma morfologia otimizada entre PTB7 e PC₇₁BM. Devido a este comportamento, o PC₇₁BM redissolve e forma novamente os grandes domínios (KIM et al., 2015).

Comparando as imagens de fase, Figuras 46(F) e 46(G), de 3 % e 5% de DIO com as de 8% DIO, Figura 46(H), é possível identificar a formação de domínios PC₇₁BM. Diante disso, é possível dizer que a estrutura morfológica adquirida pelo filme da camada ativa com 8% de DIO, reduziu a mobilidade eletrônica, resultando no declínio dos valores de J_{sc} , FF e consequentemente na eficiência do dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM. Comportamento observado a partir dos parâmetros extraídos das curvas de $J-V$ (Tabela 10 no item 4.5.3).

Portanto, fica evidente que a adição de 5% de DIO ao solvente de processamento, a ciclohexanona, resulta na otimização da morfologia do filme da camada ativa de PTB7-Th:PC₇₁BM com a diminuição de domínios PC₇₁BM e maior interface entre doador-aceitador, o que favoreceu a dissociação de éxcitons e o transporte de carga, levando o aumento da eficiência dos dispositivos (BHJ).

4.5.4 Dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM fabricados com ciclohexanona e clorobenzeno.

Com a identificação dos parâmetros adequados para o desenvolvimento de células solares orgânicas de PTB7-Th:PC₇₁BM (BHJ) empregando a ciclohexanona como solvente de processamento, a etapa seguinte foi comparar as propriedades fotovoltaicas destes dispositivos com os preparados como referência a partir de clorobenzeno. Os dispositivos estudados no presente trabalho foram fabricados com a estrutura: ITO/PEDOT:PSS/PTB7-Th:PC₇₁BM/Ca/Al. Os filmes da camada ativa foram processados a partir de soluções de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona e clorobenzeno, nas concentrações de 10 mg/mL e 35 mg/mL, respectivamente. Proporção D/A de 1:1,5 e um volume constante de DIO (5% em

volume do solvente total). As características J-V dos dispositivos processados em diferentes solventes estão representadas na Figura 47. Os parâmetros extraídos das curvas J-V e os valores das espessuras dos filmes da camada ativa dos dispositivos PTB7-Th:PC₇₁BM estão resumidos na Tabela 11.

Figura 47- Curvas de J-V, sob iluminação, referentes aos dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM (1:1,5) processados a partir de diferentes solventes: ciclohexanona e clorobenzeno.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11- Comparação dos parâmetros fotovoltaicos extraídos das curvas de J-V referente aos dispositivos apresentados na Figura 47 juntamente com seus respectivos valores de espessura.

DISPOSITIVOS PTB7-Th:PC ₇₁ BM	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)	Espessura (nm)
Ciclohexanona	11,74±0,24	0,81±0,01	57±1	5,5±0,1	75±2
Clorobenzeno	13,12±0,33	0,79±0,01	57±1	5,9±0,2	78±2

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Figura 47, a curva J-V referente ao dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM preparado com ciclohexanona apresenta comportamento fotovoltaico semelhante ao exibido pelo dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM processado em clorobenzeno, denominado referência. Os parâmetros fotovoltaicos apresentados na Tabela 11 mostram que ambos os dispositivos exibem valores muito semelhantes de espessura, PCE e FF e possuem uma pequena diferença

nos valores de J_{sc} e V_{oc} . Contudo, os resultados expressam claramente que a ciclohexanona é uma excelente alternativa ao clorobenzeno. Pois foi possível fabricar dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM a partir de um solvente não halogenado, não aromático, e ambientalmente amigável com um desempenho semelhante ao dispositivo de referência (clorobenzeno), que utiliza um solvente halogenado, aromático de alta toxicidade no preparo da camada ativa.

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, verifica-se que o objetivo principal foi alcançado com sucesso, uma vez que foi possível fabricar células solares orgânicas (BHJ) com solvente de processamento da classe dos não halogenados, de baixa toxicidade aos seres humanos e ao meio ambiente com eficiências comparáveis aos OPVs processados com solventes halogenados de alta toxicidade. No primeiro momento, é elucidado o efeito da temperatura no preparo de soluções de P3HT e de PTB7-Th contendo a ciclohexanona como solvente. As análises de termocromismo realizadas para a solução de P3HT em ciclohexanona apresentam o maior efeito, ou seja, a maior variação de comprimento de onda de máxima absorbância quando a solução é aquecida (32,00 nm), evidenciando a grande mudança de conformação do polímero na solução com o aquecimento. Já a solução de PTB7-Th em ciclohexanona, por outro lado, apresenta termocromismo relativamente baixo, uma vez que a variação de comprimento de onda máximo ocorre de forma menos acentuada. O que sugere que o PTB7-Th em ciclohexanona na temperatura ambiente não está com o grau de agregação tão intenso quanto o observado para o P3HT. Portanto, é evidente a necessidade de aquecimento para que haja uma conformação menos agregada tanto do P3HT quanto do PTB7-Th em solução de ciclohexanona, comportamento este desejável na formação de filmes condutores para aplicação em OPVs.

Outra importante contribuição deste trabalho é o estudo da deposição dos filmes de P3HT, PTB7-Th e das misturas de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM utilizando a ciclohexanona como solvente. Os filmes foram depositados pela técnica de *spin-coating* sobre substratos em diferentes temperaturas variando a frequência de rotação. Os resultados demonstram que os filmes de P3HT e da mistura de P3HT:PC₆₁BM podem ser depositados sobre substratos tanto em temperatura ambiente quanto aquecidos a 130 °C (mesma temperatura de aquecimento da solução contendo a ciclohexanona). No entanto, as caracterizações morfológicas (UV-Vis, AFM e perfilometria) indicam que os filmes de P3HT e da mistura de P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente (~25 °C) nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 1000 rpm, rugosidade e espessura mais elevados que os filmes depositados sobre substratos aquecidos a 130 °C empregando as mesmas frequências de rotação. Já as deposições dos filmes de PTB7-Th e da mistura de PTB7-Th:PC₇₁BM são viáveis apenas sobre os substratos aquecidos a 135 °C (mesma

temperatura de aquecimento da solução contendo a ciclohexanona) nas frequências de rotação de 500 rpm, 800 rpm e 2000 rpm. No entanto, as imagens de AFM de altura e fase mostram que os filmes da mistura PTB7-Th:PC₇₁BM depositados a 500 rpm, 800 rpm e 2000 rpm exibem valores expressivos de rugosidade em decorrência dos domínios ricos em PC₇₁BM dispersos na nanofase do PTB7-Th, nos quais tendem a diminuir de tamanho e altura com o aumento da frequência de rotação. Diante disso, fica claro que para a mistura PTB7-Th:PC₇₁BM, o uso de aditivos para diminuir o tamanho dos grãos do C₇₁ é essencial para possível aplicação destes filmes como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o que não ocorre no sistema de P3HT:PC₆₁BM.

Quanto a etapa do processamento dos dispositivos, os filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM depositados sobre substratos na temperatura ambiente, frequência de rotação a 500 rpm e tratamento térmico pós deposição da camada ativa a 140 °C por 5 minutos, possibilitaram a fabricação de dispositivos utilizando a ciclohexanona como solvente de processamento com eficiência comparável ao do solvente utilizado como referência, o 1,2-diclorobenzeno, sendo 2,9 % e 3,4 % respectivamente. O mesmo comportamento é verificado para os dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM preparados a partir de ciclohexanona e clorobenzeno. Os filmes da camada ativa preparados a partir de solução de PTB7-Th e PC₇₁BM em ciclohexanona na concentração de 10 mg/mL, proporção (1:1,5), 5 % de DIO e depositados sobre substratos a 120 °C na frequência de rotação de 800 rpm, proporcionaram a fabricação de OPVs com 5,5 % de eficiência, sendo um valor muito semelhante ao encontrado para o dispositivo de PTB7-Th:PC₇₁BM processado com o clorobenzeno (solvente de referência), com 5,8 % de eficiência.

Portanto, os resultados obtidos nesta tese sugerem algumas linhas de pesquisa para trabalhos futuros, como:

- (1) Realizar caracterizações específicas para estudar a nanofase dos filmes da camada ativa de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM preparadas a partir de ciclohexanona e compará-los com os filmes processados com seus respectivos solventes de referência, 1,2-diclorobenzeno e clorobenzeno, fazendo uma correlação entre morfologia e eficiência.
- (2) A partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen, mapear possíveis solventes aditivos que sejam ambientalmente amigáveis para o desenvolvimento de dispositivos de PTB7-Th:PC₇₁BM.
- (4) Fabricar dispositivos de P3HT:PC₆₁BM e PTB7-Th:PC₇₁BM por roll-to-roll utilizando a ciclohexanona como solventes de processamento, avaliando e comparando suas respectivas eficiências.

REFERÊNCIAS

ABDMOULEH, Z.; ALAMMARI, R. A. M.; GASTLI, A. Review of policies encouraging renewable energy integration & best practices. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 249–262, 2015.

ANTONI, L. O. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em heterojunção de P3HT/PCBM e aplicação de materiais plasmônicos**, 2010. 104 p. Dissertação (Programa de pós-graduação em ciência dos materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.

ARSHAK, R. **Manufacture and investigation of organic composite polymer based films for advanced flexible solar cells composite polymer based films for advanced**. Thesis (Doctorete) - Dublin Institute of Technology, Dublin, 2013.

BARBOUR, L. W. et al. Excitation transport and charge separation in an organic photovoltaic material: watching excitations diffuse to interfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p. 3926–3934, 2008.

BASSI, M. J. **Estudo do efeito do tratamento térmico e aditivo na camada ativa de células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2017.

BATTAGLIA, C.; CUEVAS, A.; WOLF, S. DE. Environmental science status and perspectives. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 1552–1576, 2016.

BERGER, P. R. et al. Polymer solar cells: P3HT: PCBM and beyond. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, p. 013508, 2018.

BORGES, B. G. A. L. **Estudo da estrutura eletrônica e transferência de carga de polímeros derivados do tiofeno com aplicação em dispositivos fotovoltaicos**. Tese (Doutorado) - Programa de pós graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BRABEC, C. J. et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 1288, 2002.

BRABEC, C. J. et al. Polymer – fullerene bulk-heterojunction solar cells. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3839–3856, 2010.

BRABEC, C. J.; DURRANT, J. R. Solution-processed organic solar cells. **MRS Bulletin**, v.33, n. 7, p. 670–675, 2008.

BROWN, P. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 67, n. 6, p. 1–16, 2003.

BRÜTTING, W.; RIEB, W. Grundlagen der organischen Halbleiter. **Physik Journal**, v. 7, n. 5, p. 33–38, 2008.

BURGUÉS-CEBALLOS, I. et al. Solubility based identification of green solvents for small molecule organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 1449–1457, 2013.

CAMPOY-QUILES, M. et al. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. **Nature Materials**, v. 7, n. 2, p. 158–164, 2008.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos**. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A New silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 5, p.676–677, 1954.

CHEN, S. et al. Materials science in semiconductor processing effect of preparation parameters on performance of P3HT:PCBM solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 441–446, 2015.

CHO, S. et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. **Nature Photonics**, v. 3, n. 297-303, 2009.

CHOE, H. et al. Patent citation network analysis for the domain of organic photovoltaic cells : Country , institution , and technology field. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 492–505, 2013.

CHUEH, C.-C. et al. Non-halogenated solvents for environmentally friendly processing of high-performance bulk-heterojunction polymer solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, p. 3241–3248, 2013.

COLLINS, B. A. et al. Absolute measurement of domain composition and nanoscale size distribution explains performance in PTB7: PC 71 BM solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 3, p. 65–74, 2013.

COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical Reviews**, v.107, p. 926–952, 2007.

COUTINHO, D. J. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física, IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

COUTINHO, D. J. **Estudos sobre fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânicas**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física, IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

DAYNEKO, S. V; HENDSBEE, A. D.; WELCH, G. C. Non-halogenated solvents in air with PCE of 4 . 8 % . **Chemical Communications**, v. 53, p. 1164–1167, 2017.

DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Polymer – fullerene bulk heterojunction solar cells. **Reports on Progress in Physics**, v. 73, n. 2010, p. 9, 2010.

DERIVATIVES, H.; LOUIS, J.; MACDIARMID, A. G. Synthesis of electrically conducting organic polymers. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communication**, n.16, p.578–580, 1977.

DONG, W. J. et al. Effect of ultraviolet-ozone on ITO/P3HT interface for PEDOT:PSS free polymer solar cells. **Solar Energy Materials e Solar Cells**, v. 109, p. 240-245, 2013.

DOU, L. et al. 25th Anniversary article : a decade of organic / polymeric photovoltaic research. **Advanced Materials**, v. 25, p. 6642–6671, 2013.

DUONG, D. T. et al. Molecular solubility and hansen solubility parameters for the analysis of phase separation in bulk heterojunctions. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v. 50, p. 1405–1413, 2012.

FACCHETTI, A. π -Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic. **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 733–758, 2011.

FUKUDA, T. et al. Improved performance of organic photovoltaic cells with PTB7-Th : PC71 BM by optimized solvent evaporation time in electrospray deposition. **Organic Electronics**, v. 48, p. 96–105, 2017.

GREGG, B. A.; HANNA, M. C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells : theory , experiment , and simulation. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 3605, 2003.

GRIFFITHS, S. Renewable energy policy trends and recommendations for GCC countries. **Energy Transitions**, v. 1, n. 1, p. 1–15, 2017.

GUNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 1324–1338, 2007.

GUO, S. et al. The Effect of fluorination in manipulating the nanomorphology in PTB7 : PC71 BM bulk heterojunction systems. **Advanced Energy Materials**, v. 5, p. 1–11, 2015.

GUO, S. et al. Solvent-morphology-property relationship of PTB7:PC71BM polymer solar cells. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 9, p. 3740-3748, 2017.

HADAD, C. et al. Efficient microwave-assisted synthesis of PCBM methanofullerenes (C60 and C70). **European Journal of Organic Chemistry**, n.7, p. 1423–1427, 2015.

HE, Z. et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. **Nature Photonics**, v. 9, n. 3, p. 174–179, 2015.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. The Entropy of solution of nonelectrolytes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 20, n.10, p. 1520, 1952.

HOLLIS, J. R. **Understanding morphology and photostability of organic solar cells via advanced structural probes**. Theses (Doctorate) - Faculty of Natural Sciences Centre for Plastic Electronics, London, 2016.

HUANG, D. et al. Enhanced performance and morphological evolution of PTB7:PC71BM polymer solar cells by using solvent mixtures with different additives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 8053–8060, 2015.

HUANG, Y. et al. Bulk heterojunction solar cells: morphology and performance relationships. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 7006–7043, 2014.

IMAHORI, H. Creation of fullerene-based artificial photosynthetic systems. **Chemical Society of Japan**, v. 80, n. 4, p. 621–636, 2007.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Renewables 2017: a new era for solar power**. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/renewables2017/>>. Acesso em: 23 fev. 2018.

INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Renewable power generation costs in 2014**. Abu Dhabi, 2015a. Disponível em: <http://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/IRENA_RE_Power_Costs_2014_report.pdf> Acesso em: 23 fev. 2018

_____. **Rethinking energy: renewable energy and climate change**. Abu Dhabi, 2015b. Disponível em: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/11/IRENA_REthinking_Energy_2nd_report_2015.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2018

_____. **The Power to change: solar and wind cost reduction potential to 2025**. Abu Dhabi, 2016. Disponível em: <http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_Power_to_Change_2016.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2018.

JIANG, T. et al. Polymer chemistry monomer and comparable efficiency to PTB7-Th for bulk-heterojunction polymer solar cells. **Polymer Chemistry**, v. 7, p. 926–932, 2016.

KADEM, B.; HASSAN, A.; CRANTON, W. Efficient P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells; effect of post deposition thermal treatment. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, v. 27, n. 7, p. 7038–7048, 2016.

KARAGIANNIDIS, P. G. et al. Effects of buffer layer properties and annealing process on bulk heterojunction morphology and organic solar cell performance. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 14624–14632, 2012.

KARUTHEDATH, S. **Tracing degradation effects in organic solar cells tracing**. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2015.

KE, L. **A Series of novel silicon phthalocyanines/ naphthalocyanine as near infrared sensitizers in organic ternary and quaternary solar cells**. Theses (Doctorate) - Faculty of Engineering the Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, 2017.

KIM, W. et al. Conflicted effects of a solvent additive on PTB7:PC71BM bulk heterojunction solar cells. **Journal of the Physical Chemistry C**, v. 119, n.11, p. 5954–5961, 2015.

KIM, Y. et al. A Strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 5, n. 3, p. 197–203, 2006.

KIM, Y. H. et al. Highly conductive PEDOT:PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-Free organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v.21, p. 1076–1081, 2011.

KUMARI, T.; LEE, S. M.; YANG, C. Cubic-like bimolecular crystal evolution and over 12 % efficiency in halogen-free ternary solar cells. **Advanced Functional Materials**, v.1707278, p. 1–10, 2018.

LI, G. et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–6, 2005.

LI, H. et al. Heterojunction solar cells with thick active layers via self-assembly of the tertiary columnar phase. **Nanoscale**, v. 9, p. 11511–11522, 2017.

LI, M. et al., Achieving balanced intermixed and pure crystalline phases in PDI-based non-fullerene organic solar cells via selective solvent additives. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 26917-26928, 2014.

LI, W. et al. The Effect of additive on performance and shelf-stability of HSX-1/PCBM photovoltaic devices. **Organic Electronics**, v. 12, n. 9, p. 1544–1551, 2011.

LIANG, B. Y. et al. For the bright future — bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7 . 4 %. **Advanced Materials**, v. 22, p. 135–138, 2010.

LIAO, S. et al. Single junction inverted polymer solar cell reaching power conversion efficiency 10.31% by employing dual-doped zinc oxide nano-film as cathode interlayer. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014.

LIN, C.; PAN, W.; TSAI, F. Optimization of the active-layer morphology with a non-halogenic solvent for bulk-heterojunction polymer solar cells. **Synthetic Metals**, v. 160, n.23-24, p. 2643–2647, 2010.

LOURENÇO JUNIOR, O. D. L. **Células solares orgânicas em geometria bicamada: influência da morfologia da camada polimérica na eficiência do dispositivo**. Dissertação (Mestrado) -Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE,Setor de Tecnologia,Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

LOW, S. L. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 20661-20663, 2011.

MA, B. W. et al. Thermally stable , efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology . **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 1617–1622, 2005.

MACHUI, F. **Formulation of semiconductor solutions for organic photovoltaic devices**. Theses (Doctorate) - Faculty of Engineering the Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, 2014.

MACHUI, F. et al. Determination of solubility parameters for organic semiconductor formulations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n.19, p. 2159–2165, 2011.

_____. Solar energy materials & solar cells determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method : Impact of solubility on the photovoltaic performance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 100, p. 138–146, 2012.

MCDOWELL, C.; BAZAN, G. C. Organic solar cells processed from green solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 49–54, 2017.

MIN, J. **Solution-processed small molecule bulk heterojunction organic solar cells : molecular , morphological , interfacial and device engineering**. Theses (Doctorate) - Faculty of Engineering the Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nuremberg, 2015.

NAGARJUNA, P. et al. A Highly efficient PTB7-Th polymer donor bulk hetero-junction solar cell with increased open circuit voltage using fullerene acceptor CN-. **Organic Electronics**, v. 43, p. 262–267, 2017.

NEOPHYTOU, M. **Investigation of the processing parameters for efficient organic solar cells**. Thesis (Doctorate) Faculty of Engineering and Technology Department of Mechanical Engineering and Materials Science and Engineering, 2012.

PARIDA, B.; INIYAN, S.; GOIC, R. A Review of solar photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1625–1636, 2011.

PARK, C. et al. High performance bulk-heterojunction organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent processing. **Organic Electronics**, v. 12, n. 9, p. 1465–1470, 2011.

PENG, Q. et al. Donor- π -acceptor conjugated copolymers for photovoltaic applications : tuning the open-circuit voltage by adjusting the donor / acceptor ratio. **Journal Physical Chemistry B**, v. 112, n. 10, p. 2801–2808, 2008.

QI, B.; WANG, J. Open-circuit voltage in organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry View**, v. 22, p. 24315–24325, 2012.

REDDY, K. G. et al. On Global energy scenario, dye-sensitized solar cells and the promise of nanotechnology. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 6838–6858, 2014.

SALAMANDRA, L. et al. On the Role of PTB7-Th:[70]PCBM blend concentration in ortho-xylene on polymer solar-cell performance. **Energy Technology**, v. 5, p. 2168–2174, 2017.

SARICIFTCI, N. S. et al. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. **Synthetic Metals**, v.59, n. 3, p. 333–352, 1993.

SAVENIJE, T. J. et al. The Formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM : P3HT bulk heterojunction. **Thin Solid Films**, v. 512, p. 2–6, 2006.

SCHARSICH, C. et al. Control of aggregate formation in poly (3-hexylthiophene) by solvent , molecular weight , and synthetic method. **Journal of Polymer Science Part B: polymer physics**, v. 50, p. 442–453, 2012.

SOLANGI, K. H. et al. A Review on global solar energy policy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 4, p. 2149–2163, 2011.

SPRAU, C. et al. Environmental science non-halogenated xylene / anisaldehyde solution. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 2744–2752, 2015.

SRINIVASAN, M. V. et al. RSC Advances performance evaluation of PTB7 : PC 71 BM based organic solar cells fabricated by spray coating method using chlorine free solvent. **RSC Advances**, v. 5, p. 56262–56269, 2015.

SU, M. et al. Improving device efficiency of polymer / fullerene bulk heterojunction solar cells through enhanced crystallinity and reduced grain boundaries induced by solvent additives. **Advanced Materials**, v. 23, p. 3315–3319, 2011.

SUN, J. et al. Materials chemistry A. **Journal Materials Chemistry A**, v. 6, p. 2549–2554, 2018.

SWINNEN, B. A. et al. Tuning the dimensions of C 60 -based needlelike crystals in blended thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p. 760–765, 2006.

SYNOOKA, O.; HOPPE, H. RSC Advances chlorine-free processed high performance organic solar cells. **RSC Advances**, v. 4, p. 16681–16685, 2014.

TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183–185, 1986.

VAN BAVEL, S. et al. Relation between Photoactive Layer Thickness , 3D Morphology , and Device Performance in P3HT/PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Macromolecules** 2009, v. 42, p. 7396–7403, 2009.

VANHECKE, R. **Identification of green solvents for organic solar cells using P3HT and PC60BM**. Theses (Doctorate) - karlstads Universitet, 2015.

WAGNER, T. W. et al. Effect of surface-modified zinc oxide nanowires on solution crystallization kinetics of poly (3-hexylthiophene). **Polymer**, v. 55, n. 8, p. 2008–2013, 2014.

WALKER, B. et al. Full paper a systematic approach to solvent selection based on cohesive energy densities in a molecular bulk heterojunction system. **Advanced Energy Materials**, v.1, p. 221–229, 2011.

WAN, Q. et al. 10 . 8 % Efficiency polymer solar cells based on PTB7-Th and PC71BM via binary solvent additives treatment. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p. 6635–6640, 2016.

WANG, H. et al. Nanoscale exciton diffusion and charge transfer dynamics in nano phase-separated P3HT/PCBM blend films. **Nanoscale**, v. 3, p. 2280–2285, 2011.

WU, P. T. et al. Poly(3-hexylthiophene)-b-poly(3-cyclohexylthiophene): synthesis, microphase separation, thin film transistors, and photovoltaic applications. **Journal of Polymer Science, Part A: polymer chemistry**, v. 48, n. 3, p. 614–626, 2010.

YAMAMOTO, N. A. D. **Células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume células solares orgânicas baseadas nas estruturas heterojunção em bicamada e heterojunção de volume**. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

YI, H. et al. Acceptor blending ratio dependence of bulk heterojunction organic photovoltaic devices. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 64, n. 6, p. 910–916, 2014.

YOSHIKAWA, K. et al. Back contacts for a photoconversion efficiency. **Nature Energy**, v. 2, p. 17032, 2017.

YU, G.; HEEGER, A. J. Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 7, p. 4510–4515, 1995.

ZEN, A. et al. Effect of molecular weight on the structure and crystallinity of poly(3-hexylthiophene). **Macromolecules**, v. 39, n. 6, p. 2162–2171, 2006.

ZHANG, S. et al. Green-solvent-processable organic solar cells. **Biochemical Pharmacology**, v. 19, n. 9, p. 533–543, 2016.

ZHANG, Y. et al. Synthesis and photovoltaic properties of an n-type two-dimension-conjugated polymer based on thiophene conjugated side chains. **Journal of Materials Chemistry A: materials for energy and sustainability**, v. 3, p. 18442–18449, 2015.

ZHAO, J. et al. Hydrocarbon solvents. **Nature Energy**, v. 1, p. 1–7, 2016.

ZHAO, L. et al. Organic – inorganic nanocomposites by placing conjugated polymers in intimate contact with quantum rods. **Advanced Materials**, v. 23, p. 2844–2849, 2011.

ZHAO, W. et al. A Universal halogen-free solvent system for highly efficient polymer solar cells. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, p. 12723–12729, 2015.

ZHONG, H. et al. A Regioregular conjugated polymer for high performance thick-film organic solar cells without processing additive. **Journal of Materials Chemistry A: materials for energy and sustainability**, v. 5, p. 10517–10525, 2017.

ZHOU, Y. et al. All-polymer solar cells employing non-halogenated solvent and additive. **Chemical of Materials**, v. 28, p. 5037–5042, 2016.

ZUSAN, A. **The Effect of morphology on the photocurrent generation in organic solar cells**. Theses (Doctorate) - Bavarian Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014.

ANEXO A - CICLOHEXANONA

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Versão 5.9
Data de revisão 29.09.2017
Data de impressão 17.08.2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : Cyclohexanone

Referência do Produto : 398241

Marca : Sigma-Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Dados não disponíveis

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas : Produtos químicos de laboratório, Síntese de substâncias

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Rua Torre Eiffel, 100, galpão 2 Parque Rincão
06705-481 COTIA - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 2170 8484

Número de Fax : +55 11 4191 2586

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-707-7022 / 0800 17 2020

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

2.1 Classificação GHS

Líquidos inflamáveis (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 4)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Lesões oculares graves (Categoria 1)

2.2 Elementos da Etiqueta GHS, incluindo declarações de prevenção

Pictograma

Palavra de advertência

Perigo

Frases de Perigo

H226

Líquido e vapor inflamáveis.

H302 + H312 + H332

Nocivo por ingestão, contacto com a pele ou inalação.

H315

Provoca irritação cutânea.

H318

Provoca lesões oculares graves.

Frases de Precaução

Prevenção

P210 Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/ superfícies quentes. Não fumar.

P233 Manter o recipiente bem fechado.

P261 Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.

P280 Usar luvas de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.

Resposta

P303 + P361 + P353 SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche.

P305 + P351 + P338 + P310 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/ médico.

P362 + P364 Retirar a roupa contaminada e lavá-la antes de a voltar a usar.
P370 + P378 Em caso de incêndio: para extinguir utilizar areia seca, um produto químico seco ou espuma resistente ao álcool.

Armazenagem

P403 + P235 Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.

Destruição

P501 Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

3.1 Substâncias

Formula : $C_6H_{10}O$
Peso molecular : 98.14 g/mol
No. CAS : 108-94-1

Componente	Concentração
No. CAS	108-94-1
No. CE	203-631-1
No. de Index	606-010-00-7
	<= 100 %

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Em caso de inalação

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

Em caso de contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

Se entrar em contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Em caso de ingestão

NÃO provoca vômito. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

A exposição da pele prolongada ou repetida provoca desengorduramento e dermatite., Tosse, Respiração superficial, Dor de cabeça, Náusea, Vômitos, Falta de coordenação., A inalação de concentrações elevadas pode provocar., Depressão do sistema nervoso central, Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

Dados não disponíveis

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO**5.1 Meios de extinção****Meios adequados de extinção**

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Dados não disponíveis

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autônomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Informações adicionais

Os jatos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO**6.1 Precauções individuais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência**

Usar equipamento de proteção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento, se seguro. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13).

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO**7.1 Precauções para um manuseamento seguro**

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

7.3 Utilização(ões) final(is) específica(s)

Dados não disponíveis

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Límites de exposição ocupacional

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Proteção individual

Protecção ocular/ facial

Óculos de segurança bem ajustados. Protecção da face (mínimo de 8 polegadas (20 cm)). Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspeccionadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto total

Material: borracha butílica

espessura mínima da capa: 0.3 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Tamanho M)

Contacto com salpicos

Material: Borracha natural latex/cloropreno

espessura mínima da capa: 0.6 mm

Pausa através do tempo: 35 min

Material ensaiado: Lapren® (KCL 706 / Aldrich Z677558, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

Fato completo de protecção para produtos químicos, Tecido protector anti-estático retardador de chama., O tipo de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no local de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS
9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

a) Aspeto	Forma: claro, líquido Cor: incolor
b) Odor	Dados não disponíveis
c) Limite de Odor	Dados não disponíveis
d) pH	Dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelamento	Ponto/intervalo de fusão: -47 °C - lit.
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	155 °C - lit.
g) Ponto de fulgor	44 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	Dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	Dados não disponíveis
j) Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade	Limite superior de explosão: 9.4 %(V) Limite inferior de explosão: 1.1 %(V)
k) Pressão de vapor	4.5 hPa a 20 °C 13.3 hPa a 38.7 °C
l) Densidade de vapor	3.39 - (Ar = 1.0)
m) Densidade relativa	0.947 g/cm ³ a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	86 g/l a 20 °C
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	log Pow: 0.81
p) Temperatura de auto-ignição	420 °C a 1,013 hPa
q) Temperatura de decomposição	Dados não disponíveis
r) Viscosidade	Dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE
10.1 Reatividade

Dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Dados não disponíveis

10.3 Possibilidade de reações perigosas

Dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

10.5 Materiais incompatíveis

Oxidantes, Plásticos

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. - Óxidos de carbono

Outros produtos de decomposição perigosos - Dados não disponíveis

Sigma-Aldrich - 398241 Cyclohexanone

Página 5 de 8
Data de revisão 29.09.2017

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

DL50 Oral - Ratazana - 1,534 mg/kg

CL50 Inalação - Ratazana - 4 h - > 6.2 mg/l

DL50 Dérmico - Coelho - 794 - 3,160 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - Coelho - Irritante para a pele. - Diretrizes do Teste OECD 404

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - Coelho - Risco de lesões oculares graves. - 24 h

Sensibilização respiratória ou cutânea

Dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

Não mutagênico no teste Ames.

Genotoxicidade in vitro - Teste de Ames - S. typhimurium - com ou sem ativação metabólica - negativo

Genotoxicidade in vitro - Humano - fibroblasto - com ou sem ativação metabólica - Experimentos laboratoriais demonstraram efeitos mutagênicos.

Carcinogenicidade

Este produto é ou contém um componente que não é classificável quanto à sua carcinogenicidade segundo sua classificação pela IARC, ACGIH, NTP ou EPA.

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade à reprodução e lactação

Tendo em base experimentos com animais de laboratório, a exposição excessiva pode provocar desordem(ns) reprodutiva(s).

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única

Dados não disponíveis

Toxicidade aguda por via inalatória - Dificuldade em respirar

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

Dados não disponíveis

Perigo de aspiração

Dados não disponíveis

Possíveis danos para a saúde

Inalação	Nocivo se for inalado. Causa uma irritação no aparelho respiratório.
Ingestão	Nocivo por ingestão.
Pele	Perigoso se for absorvido pela pele. Causa uma irritação da pele.
Olhos	Causa queimaduras nos olhos.

Sinais e sintomas de exposição

A exposição da pele prolongada ou repetida provoca desengorduramento e dermatite., Tosse, Respiração superficial, Dor de cabeça, Náusea, Vômitos, Falta de coordenação., A inalação de concentrações elevadas pode provocar:, Depressão do sistema nervoso central, Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

Informação adicional

RTECS: GW1050000

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS
12.1 Ecotoxicidade

Toxicidade em dáfnias e CE50 - Daphnia magna - 820 mg/l - 24 h
outros invertebrados
aquáticos

12.2 Persistência e degradabilidade

Biodegradabilidade Resultado: 90 - 100 % - Rápidamente biodegradável.

12.3 Potencial biocumulativo

Dados não disponíveis

12.4 Mobilidade no solo

Dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

Dados não disponíveis

12.6 Outros efeitos adversos

Dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO
13.1 Métodos de tratamento de resíduos**Produto**

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE
14.1 Número ONU

ADR/RID: 1915 DOT (US): 1915 IMDG: 1915 IATA: 1915 ANTT: 1915

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: CICLOHEXANONA
DOT (US): Cyclohexanone
IMDG: CYCLOHEXANONE
IATA: Cyclohexanone
ANTT: CICLO-HEXANONA

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: 3 DOT (US): 3 IMDG: 3 IATA: 3 ANTT: 3

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: III DOT (US): III IMDG: III IATA: III ANTT: III

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: não DOT (US): não IMDG Poluente marinho: não IATA: não

14.6 Precauções especiais para o utilizador

Dados não disponíveis

14.7 Numero De Risco 30

15. REGULAMENTAÇÕES**15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente**

Esta Ficha de Informações de Produtos Químicos foi preparada de acordo com a NBR 14725-4/2014 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**Informações adicionais**

Direitos exclusivos, 2016, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

ANEXO B – DICLOROBENZENO

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Versão 5.2
Data de revisão 26.11.2015
Data de impressão 01.10.2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : 1,2-Dichlorobenzene

Referência do Produto : 240664

Marca : Sigma-Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Dados não disponíveis

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Só para utilização R&D. Não para utilização farmacêutica, doméstica ou outras utilizações.

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Rua Torre Eiffel, 100, galpão 2 Parque Rincão
06705-481 COTIA - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 2170 8484

Número de Fax : +55 11 4191 2586

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-707-7022 / 0800 17 2020

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

2.1 Classificação GHS

Líquidos inflamáveis (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Irritação ocular (Categoria 2A)

Sensibilização da pele (Categoria 1)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3), Sistema respiratório

Toxicidade aguda para o ambiente aquático (Categoria 1)

Toxicidade crônica para o ambiente aquático (Categoria 1)

2.2 Elementos da Etiqueta GHS, incluindo declarações de prevenção

Pictograma

Palavra de advertência

Atenção

Frases de Perigo

H227

H302 + H332

H315

H317

H319

Líquido combustível.

Nocivo por ingestão ou inalação

Provoca irritação cutânea.

Pode provocar uma reação alérgica cutânea.

Provoca irritação ocular grave.

H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias.
H410	Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.
Frases de Precaução	
Prevenção	
P210	Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/ superfícies quentes. Não fumar.
P261	Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P273	Evitar a libertação para o ambiente.
P280	Usar luvas de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.
Resposta	
P370 + P378	Em caso de incêndio: para extinguir utilizar areia seca, um produto químico seco ou espuma resistente ao álcool.
Armazenagem	
P403 + P233	Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

3.1 Substâncias

Formula	: C ₆ H ₄ Cl ₂
Peso molecular	: 147.00 g/mol
No. CAS	: 95-50-1

Componente		Concentração
No. CAS	95-50-1	<= 100 %
No. CE	202-425-9	
No. de Index	602-034-00-7	

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Em caso de inalação

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

Em caso de contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

Se entrar em contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Em caso de ingestão

NÃO provoca vômito. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

Dados não disponíveis

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

5.1 Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, Cloreto de hidrogénio gasoso

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Outras informações

Os jatos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

6.1 Precauções individuais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de proteção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento, se seguro. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos. A descarga no meio ambiente deve ser evitada.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13). Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

Sensível à luz.

7.3 Utilizações finais específicas

Dados não disponíveis

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Limites de exposição ocupacional

Componente	No. CAS	Valor	Parâmetros de controlo	Bases
1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	LT	39 ppm 235 mg/m ³	AGENTES QUÍMICOS CUJA INSALUBRIDADE É CARACTERIZADA POR LIMITE DE TOLERÂNCIA E INSPEÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO
	Observação	Grau de insalubridade: máximo		

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Mascaras de protecção e óculos de segurança. Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspeccionadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto total

Material: Borracha com flúor

espessura mínima da capa: 0.7 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Vitoject® (KCL 890 / Aldrich Z677698, Tamanho M)

Contacto com salpicos

Material: Borracha de nitrilo

espessura mínima da capa: 0.4 mm

Pausa através do tempo: 38 min

Material ensaiado: Camatril® (KCL 730 / Aldrich Z677442, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de,

Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

Fato completo de protecção para produtos químicos. O tipo de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no local de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

a) Aspeto	Forma: líquido, claro
Cor: incolor
b) Odor	Dados não disponíveis

c) Limite de Odor	Dados não disponíveis
d) pH	Dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelamento	Ponto/intervalo de fusão: -18 - -17 °C - lit.
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	178 - 180 °C - lit.
g) Ponto de fulgor	66.0 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	Dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	Dados não disponíveis
j) Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade	Limite superior de explosão: 9.2 %(V) Limite inferior de explosão: 2.2 %(V)
k) Pressão de vapor	2.1 hPa a 35.0 °C 1.6 hPa a 20.0 °C
l) Densidade de vapor	Dados não disponíveis
m) Densidade relativa	1.306 g/cm ³ a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	cerca de 0.1558 g/l a 25 °C - parcialmente solúvel
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	log Pow: cerca de 3.433 a 25 °C
p) Temperatura de auto-ignição	648.0 °C
q) Temperatura de decomposição	Dados não disponíveis
r) Viscosidade	Dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

10.1 Reatividade

Dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Dados não disponíveis

10.3 Possibilidade de reações perigosas

Dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Outros produtos de decomposição perigosos - Dados não disponíveis

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

DL50 Oral - Ratazana - 500.0 mg/kg

Inalação: Irritação de pulmão

DL50 Dérmico - Coelho - > 10,000 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - Coelho - - Directrizes do Teste OECD 404 - Irritante para a pele.

Lesões oculares graves/irritação ocular

Dados não disponíveis

Sensibilização respiratória ou cutânea

ensaios in vivo - Rato - Directrizes do Teste OECD 429 - Pode causar sensibilização em contacto com a pele.

Mutagenicidade em células germinativas

Dados não disponíveis

Genotoxicidade in vitro - Teste de Ames - Salmonella typhimurium - com ou sem activação metabólica - negativo

Genotoxicidade in vivo - Rato - macho - intraperitoneal - negativo

Carcinogenicidade

IARC: 3 - Grupo 3: Não classificado quanto à sua carcinogenicidade para os humanos (1,2-Dichlorobenzene)

Toxicidade à reprodução e lactação

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

Perigo de aspiração

Dados não disponíveis

Possíveis danos para a saúde

Inalação	Nocivo se for inalado. Causa uma irritação no aparelho respiratório.
Ingestão	Nocivo por ingestão.
Pele	Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Causa uma irritação da pele.
Olhos	Provoca irritação ocular grave.

Sinais e sintomas de exposição

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

Informação adicional

Toxicidade por dose repetida - Ratazana - macho e fêmea - Oral - 24 h - Nenhum nível observado de efeito prejudicial - 60 mg/kg - Nível mais baixo observado de efeito prejudicial - 125 mg/kg
RTECS: CZ4500000

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

12.1 Ecotoxicidade

Toxicidade em peixes	Ensaio por escoamento CL50 - Oncorhynchus mykiss (truta arco-íris) - 1.58 mg/l - 96 h
Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos	Ensaio estático CE50 - Ceriodaphnia dubia (pulga d'água) - 0.66 mg/l - 48 h
Toxicidade em algas	Inibição do crescimento CE50 - Pseudokirchneriella subcapitata - 2.2 mg/l - 96 h

12.2 Persistência e degradabilidade

Biodegradabilidade aeróbio - Duração da exposição 28 d

Sigma-Aldrich - 240664 1,2-Dichlorobenzene

Resultado: 0 % - Não rapidamente biodegradável.
Método: OECD TG 301 C

12.3 Potencial biocumulativo

Bioacumulação Cyprinus carpio (Carpa) - 56 d -0.01 mg/l
Factor de bioconcentração (BCF): 90 - 260
Método: Directrizes do Teste OECD 305C

12.4 Mobilidade no solo

Dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

Dados não disponíveis

12.6 Outros efeitos adversos

Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Produto

Esse material combustível deve ser queimado em um incinerador químico equipado com um pós-combustor e purificador de gases. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: 1591 DOT (US): 1591 IMDG: 1591 IATA: 1591 ANTT: 1591

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: o-DICLOROBENZENO
DOT (US): o-Dichlorobenzene
IMDG: ortho-DICHLOROBENZENE
IATA: o-Dichlorobenzene
ANTT: o-DICLOROBENZENO

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: 6.1 DOT (US): 6.1 IMDG: 6.1 IATA: 6.1 ANTT: 6.1

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: III DOT (US): III IMDG: III IATA: III ANTT: III

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: sim DOT (US): não IMDG Poluente marinho: sim IATA: não

14.6 Precauções especiais para o utilizador

Dados não disponíveis

14.7 Numero De Risco 60

15. REGULAMENTAÇÕES

15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

Esta Ficha de Informações de Produtos Químicos foi preparada de acordo com a NBR 14725-4/2012 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**Outras informações**

Direitos exclusivos, 2015, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

ANEXO C – CLOROBENZENO

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Versão 5.4

Data de revisão 03.10.2017

Data de impressão 01.10.2018

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : Clorobenzeno

Referência do Produto : 284513

Marca : Sigma-Aldrich

1.2 Outros meios de identificação

Dados não disponíveis

1.3 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas : Produtos químicos de laboratório, Síntese de substâncias

1.4 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Brasil Ltda.
Rua Torre Eiffel, 100, galpão 2 Parque Rincão
06705-481 COTIA - SP
BRAZIL

Telefone : +55 11 2170 8484

Número de Fax : +55 11 4191 2586

Email endereço : sigmabr@sial.com

1.5 Número de telefone de emergência

0800-707-7022 / 0800 17 2020

2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

2.1 Classificação GHS

Líquidos inflamáveis (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Toxicidade aguda para o ambiente aquático (Categoria 2)

Toxicidade crônica para o ambiente aquático (Categoria 2)

2.2 Elementos da Etiqueta GHS, incluindo declarações de prevenção

Pictograma

Palavra de advertência

Atenção

Frases de Perigo

H226

Líquido e vapor inflamáveis.

H315

Provoca irritação cutânea.

H332

Nocivo por inalação.

H411

Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

Frases de Precaução

Prevenção

P210	Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/ superfícies quentes. Não fumar.
P233	Manter o recipiente bem fechado.
P261	Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P273	Evitar a libertação para o ambiente.
P280	Usar luvas de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.

Resposta

P303 + P361 + P353	SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche.
P370 + P378	Em caso de incêndio: para extinguir utilizar areia seca, um produto químico seco ou espuma resistente ao álcool.
P391	Recolher o produto derramado.

Armazenagem

P403 + P235	Armazenar em local bem ventilado. Conservar em ambiente fresco.
-------------	---

Destruição

P501	Eliminar o conteúdo/ recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.
------	---

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

3.1 Substâncias

Formula	: C ₆ H ₅ Cl
Peso molecular	: 112.56 g/mol
No. CAS	: 108-90-7

Componente			Concentração
No. CAS	108-90-7	<= 100 %	
No. CE	203-628-5		
No. de Index	602-033-00-1		

4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Em caso de inalação

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

Em caso de contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

Se entrar em contacto com os olhos

Lavar os olhos com água como precaução.

Em caso de ingestão

NÃO provoca vômito. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

- 4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários**
Dados não disponíveis

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

5.1 Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Dados não disponíveis

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autônomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Informações adicionais

Os jatos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

6.1 Precauções individuais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de proteção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento, se seguro. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos. A descarga no meio ambiente deve ser evitada.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13).

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

7.3 Utilização(ões) final(is) específica(s)

Dados não disponíveis

8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

8.1 Parâmetros de controlo

Límites de exposição ocupacional

Componente	No. CAS	Valor	Parâmetros de controlo	Bases
Chlorobenzene	108-90-7	LT	59 ppm 275 mg/m ³	AGENTES QUÍMICOS CUJA INSALUBRIDADE É CARACTERIZADA POR LIMITE DE TOLERÂNCIA E INSPEÇÃO NO LOCAL DE TRABALHO
	Observações	Grau de insalubridade: médio		

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Mascaras de protecção e óculos de segurança. Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspeccionadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto total

Material: Borracha com flúor

espessura mínima da capa: 0.7 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Vitoject® (KCL 890 / Aldrich Z677698, Tamanho M)

Contacto com salpicos

Material: Borracha com flúor

espessura mínima da capa: 0.7 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Vitoject® (KCL 890 / Aldrich Z677698, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

Fato completo de protecção para produtos químicos, Tecido protector anti-estático retardador de chama., O tipo de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no local de trabalho.

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

a) Aspeto	Forma: líquido, claro
Cor: incolor
b) Odor	Dados não disponíveis
c) Limite de Odor	Dados não disponíveis

d) pH	neutro
e) Ponto de fusão/ponto de congelamento	Ponto/intervalo de fusão: -45 °C - lit.
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	132 °C - lit.
g) Ponto de fulgor	27.0 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	Dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	Dados não disponíveis
j) Limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosividade	Limite superior de explosão: 7.1 %(V) Limite inferior de explosão: 1.3 %(V)
k) Pressão de vapor	15.7 hPa a 25.0 °C
l) Densidade de vapor	Dados não disponíveis
m) Densidade relativa	1.106 g/cm ³ a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	0.207 g/l a 20 °C
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	log Pow: 2.89
p) Temperatura de auto-ignição	637.0 °C
q) Temperatura de decomposição	Dados não disponíveis
r) Viscosidade	Dados não disponíveis

10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

10.1 Reatividade

Dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Dados não disponíveis

10.3 Possibilidade de reações perigosas

Dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

Calor, chamas e faíscas.

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Produtos perigosos de decomposição formados durante os incêndios. - Óxidos de carbono, Cloreto de hidrogénio gasoso

Outros produtos de decomposição perigosos - Dados não disponíveis

11. INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

Inalação: Dados não disponíveis

Corrosão/irritação cutânea

Pele - Coelho - Irritante para a pele. - 4 h - Directrizes do Teste OECD 404

Observações: Dados não disponíveis

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - Coelho - Não irrita os olhos - Directrizes do Teste OECD 405

Sensibilização respiratória ou cutânea

Dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

Dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade à reprodução e lactação

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição única

Dados não disponíveis

Toxicidade sistêmica para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

Dados não disponíveis

Perigo de aspiração

Dados não disponíveis

Possíveis danos para a saúde

Inalação	Nocivo se for inalado. Causa uma irritação no aparelho respiratório.
Ingestão	Pode ser perigoso se for engolido.
Pele	Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Causa uma irritação da pele.

Sinais e sintomas de exposição

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

Informação adicional

RTECS: CZ0175000

12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

12.1 Ecotoxicidade

Toxicidade em peixes	CL100 - Leuciscus idus (Carpa dourada) - 0.03 - 28 mg/l - 48.0 h
	CL50 - Cyprinodon variegatus - 10 mg/l - 96.0 h
	CL50 - Lepomis macrochirus - 4.5 - 7.4 mg/l - 76.0 h
	NOEC - Cyprinodon variegatus - 6.2 mg/l - 96.0 h
Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos	CE50 - Daphnia magna - 4.30 - 16.00 mg/l - 24 h
	CE50 - Não existe informação disponível. - 7.60 mg/l - 24 h
	NOEC - Daphnia magna - < 1.4 mg/l - 11 d
	CL50 - Daphnia magna - 10.7 mg/l - 48 h
Toxicidade em algas	CE50 - Não existe informação disponível. - 235.00 mg/l - 48 h
	CE50 - Pseudokirchneriella subcapitata (alga verde) - 12.50 mg/l - 96 h

12.2 Persistência e degradabilidade

Biodegradabilidade	aeróbio - Duração da exposição 28 d
	Resultado: 15 % - Não rapidamente biodegradável.
	Método: Directrizes do Teste OECD 301F

12.3 Potencial biocumulativo

Bioacumulação Leuciscus idus (Carpa dourada) - 3 d -0.05 mg/l
Factor de bioconcentração (BCF): 75

12.4 Mobilidade no solo

Dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

Dados não disponíveis

12.6 Outros efeitos adversos

Tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.
Dados não disponíveis

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO**13.1 Métodos de tratamento de resíduos****Produto**

Queimar em um incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases, mas tomar precauções adicionais ao colocar esse material em ignição, visto que é altamente inflamável. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE**14.1 Número ONU**

ADR/RID: 1134 DOT (US): 1134 IMDG: 1134 IATA: 1134 ANTT: 1134

14.2 Designação oficial de transporte da ONU

ADR/RID: CLOROBENZENO
DOT (US): Chlorobenzene
IMDG: CHLOROBENZENE
IATA: Chlorobenzene
ANTT: CLOROBENZENO

14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte

ADR/RID: 3 DOT (US): 3 IMDG: 3 IATA: 3 ANTT: 3

14.4 Grupo de embalagem

ADR/RID: III DOT (US): III IMDG: III IATA: III ANTT: III

14.5 Perigos para o ambiente

ADR/RID: sim DOT (US): não IMDG Poluente marinho: sim IATA: não

14.6 Precauções especiais para o utilizador

Dados não disponíveis

14.7 Numero De Risco 30**15. REGULAMENTAÇÕES****15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente**

Esta Ficha de Informações de Produtos Químicos foi preparada de acordo com a NBR 14725-4/2014 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**Informações adicionais**

Direitos exclusivos, 2016, da Sigma-Aldrich Co. LLC. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam correctas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A informação contida neste documento esta baseada no presente estado do nosso conhecimento e é aplicável às precauções de segurança apropriadas para o produto. Não representa nenhuma garantia das propriedades do produto. A Corporação Sigma-Aldrich e as suas companhias afiliadas, não responderão por nenhum dano resultante do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar www.sigma-aldrich.com e/ou o verso da factura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.