



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**JACYELLI CARDOSO MARINHO DOS SANTOS**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE ESTANHO EM VIDRO PARA  
APLICAÇÃO COMO ELETRODO EM CÉLULA SOLAR  
FOTOVOLTÁICA DE TERCEIRA GERAÇÃO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CAMPINA GRANDE**

**2017**

**JACYELLI CARDOSO MARINHO DOS SANTOS**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE ESTANHO EM VIDRO PARA  
APLICAÇÃO COMO ELETRODO EM CÉLULA SOLAR  
FOTOVOLTÁICA DE TERCEIRA GERAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Nilton Silva

**CAMPINA GRANDE**

**2017**

**JACYELLI CARDOSO MARINHO DOS SANTOS**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DO ÓXIDO DE ESTANHO EM VIDRO  
PARA APLICAÇÃO COMO ELETRODO EM CÉLULA SOLAR  
FOTOVOLTÁICA DE TERCEIRA GERAÇÃO**

Dissertação apresentada em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. José Nilton Silva  
Orientador (UAEQ/UFCG)

---

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior  
Examinador Interno (UAEQ/UFCG)

---

Prof. Dr. Eudésio Vilar  
Examinador Interno (UAEQ/UFCG)

---

Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros  
Examinador Externo (UAEB /CDSA/UFCG)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação, que representa uma etapa de minha vida à minha mãe, Maria Iranilza Cardoso, pelo amor e dedicação e, por ter me indicado a direção correta me ensinando sempre a ter fé em mim mesmo e acima de tudo fé em Deus.

## AGRADECIMENTOS

Durante o período dos dois anos que passei neste mestrado agradeço grandemente a todos que passaram por mim e que deixaram um pouco de si. Os momentos felizes que passei me fizeram acreditar na beleza da vida, e os momentos de sofrimento e solidão me proporcionaram um crescimento pessoal de aprendizado e experiência. É difícil transcrever sentimentos, porém serei eternamente grata a todos vocês pessoas imprescindíveis para a realização e conclusão deste trabalho.

Primeiramente agradeço a Deus, que me deu o dom da vida, a coragem e determinação pela busca da sabedoria dos homens, o conhecimento.

Agradeço a José Nilton Silva, por acreditar em minha capacidade e pela orientação. Só tenho a agradecer aos seus ensinamentos (pessoais e acadêmicos), orientações, palavras de incentivo, puxões de orelha, paciência e dedicação.

Agradeço a banca examinadora pela disponibilidade, tempo e ajuda na construção e aprimoramento deste trabalho.

Agradeço a minha família, meu apoio, meu alicerce. A minha mãe Iranilza Cardoso Marinho dos Santos, minha mãe Mila, minha irmã, Janyelli, meu irmão Joalysson e meu pai José da penha pelo apoio e esforço de está sempre ao meu lado, me entendendo apoiando e incentivando.

Agradeço a minha segunda e linda família, meus amigos, tão poucos e tão preciosos, nem preciso citar os nomes aqui pois eles sabem que escrevi este parágrafo especialmente para eles, os tenho em meu coração e agradeço o incentivo, os consolos e as horas de alegria que me proporcionaram.

Agradeço aos colegas de pós-graduação e aos da graduação que permaneceram comigo na estrada da vida e torcem por minha vitória

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química e todos do departamento de Engenharia Química que nunca mediram esforços para ajudar e incentivar sempre nesta caminhada.

OBRIGADA!

## **RESUMO**

Atualmente existem três gerações de células solares, sendo a mais recente a *Dye-Sensitized Solar Cells-DSSC*, também denominadas como células de Grätzel. Uma das partes essenciais desse tipo de célula solar são os eletrodos transparentes formados a partir de óxido metálicos, sendo o mais comum o de estanho ( $\text{SnO}_2$ ). Esse óxido vem sendo largamente utilizado como película condutora em vidro, uma vez que combina características como condutividade elétrica com transparência na região do visível do espectro eletromagnético, podendo assim ser aplicado a- uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos. Porém, devido o dióxido de estanho se tratar de um material de alto valor agregado, alternativas para sua obtenção estão sendo estudadas, um desses estudos é a utilização de cloreto de estanho para formação do filme condutor em vidro. Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo obtenção de uma solução promotor de estanho a partir de liga de solda comercial. Duas técnicas foram avaliadas, o tratamento ácido e o hidrometalúrgico. Amostras de liga de solda (Sn/Pb) foram submetidas a um tratamento ácido e térmico, com a realização da separação chumbo do estanho e formação da solução de cloreto de estanho. Foram realizados ensaios de dopagem com a utilização da solução de cloreto de estanho juntamente com fluoreto de amônia, utilizadas na formação dos filmes em superfícies de placas de vidro. O parâmetro de verificação da formação do filme condutor foi a resistência elétrica, obtida a partir da condutividade elétrica. A solução de cloreto de estanho gerada pelo processo hidrometalúrgico da liga de solda possibilitou a deposição de uma camada condutora em vidro, sendo resistência obtida com filme condutor com essa metodologia foi de 0,4 a 3  $\text{K}\Omega$ . Apesar da resistência estar acima da dos valores comerciais, a obtenção da solução de cloreto de estanho da partir da solda comercial, ou de lixo eletrônico, minimiza significativamente o custo de produção dos filmes finos condutores, tornando ainda o processo reciclável, se aproveitada a liga de solda de lixos eletrônicos.

**Palavras-chave:** Vidro condutor FTO; liga de solda; tratamento ácido; célula de Grätzel.

-

## ABSTRACT

There are currently three generations of solar cells, the most recent being the Dye-Sensitized Solar Cells-DSSC, also referred to as Grätzel cells. One of the essential parts of this type of solar cell is transparent electrodes formed from metal oxide, the most common being tin( $\text{SnO}_2$ ). This oxide has been widely used as a conductive glass film, since it combines characteristics such as electrical conductivity with transparency in the visible region of the electromagnetic spectrum, and can be applied to a large number of electronic devices. However, because tin dioxide is a high value-added material, alternatives for its production are being studied, one of these studies is the use of tin chloride to form the conductive glass film. Thus, this work has as objective to obtain a solution promoter of tin from commercial welding alloy. Two techniques were evaluated: acid and hydrometallurgical treatment. Samples of solder alloy (Sn/Pb) were subjected to an acid and thermal treatment, with the lead separation of the tin and formation of the tin chloride solution. Doping tests were carried out using the tin chloride solution together with ammonium fluoride used in the formation of films on glass plate surfaces. The verification parameter of the conductive film formation was the electrical resistance, obtained from the electrical conductivity. The solution of tin chloride generated by the hydrometallurgical process of the weld alloy allowed the deposition of a conductive layer in glass, and resistance obtained with conductive film with this methodology was of 0.4 to 3 K $\Omega$ . Although the resistance is above commercial values, obtaining the tin chloride solution from the commercial solder or electronic waste minimizes significantly the cost of production of the conductive thin films, making the process even more recyclable, if the alloy is used Soldering of electronic waste.

**Keywords:** FTO conductor glass; Welding alloy; Acid treatment; Grätzel cell.

-

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	15
	Objetivo geral	15
	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	História do desenvolvimento fotovoltaico	16
2.2	Células fotovoltaicas	19
2.3	Célula Solar Sensibilizada por Corante	21
2.4	Vidros e Substrato Condutor.	24
2.5	Técnica de deposição Spray de Pirólise.	26
2.6	Estanho.	28
2.7	Aplicações do Estanho.	28
2.8	Liga de Solda.	28
2.9	Processo Hidrometalúrgico.	30
2.10	Separação por fusão fracionaria	31
3	ESTADO DA ARTE	32
3.1	Células solares sensibilizadas por Corante	32
3.2	Separação do Estanho em uma liga de solda	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Caracterização	36
4.2.1	Cálculo de densidade pelo método de densidade de sólidos irregulares	37
4.2.2	Cálculo da densidade considerando a liga de solda um cilindro vazado	38
4.2	Obtenção da solução de cloreto de estanho	39
4.3	Dopagem das soluções de cloreto de estanho	40
4.5	Deposição das soluções de cloreto de estanho	41
4.4	Caracterização do eletrodo de SnO <sub>2</sub> .F	44
4.6	Planejamento Experimental	44
5	RESULTADOS	46
5.1	Caracterização da solda	46
	Fonte: Próprio autor.	47
5.2	Testes Preliminares	48



5.2.1	Obtenção da solução de cloreto de estanho.	48
5.2.2	Dopagem da solução com flúor	50
5.2.3	Deposição	51
5.3	Obtenção de solução de cloreto de estanho.	52
5.4	Dopagem	53
5.5	Deposição e desenvolvimento dos filmes finos	53
5.6	Planejamento experimental	55
6	CONCLUSÕES	57
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de uma célula solar sensibilizada por corante. _____	13
Figura 2 - (a) Anotações de Fuller para Chapin sugerindo um modelo para as células solares; (b) e (c) Fotos do primeiro módulo solar do BellLaboratory. _____	17
Figura 3 - Estrutura das bandas de energia. _____	19
Figura 4 - Princípio de funcionamento de uma célula e Grätzel. _____	24
Figura 5 - Esquema de deposição de filme fino utilizando a técnica spray de Pirólise. _____	27
Figura 6 - Processo de automontagem das bicamadas. _____	32
Figura 7 - Liga de solda comercial Cobix®. _____	37
Figura 8 - Representação da liga de solda; b- Representação do teor de fluxo presente na liga de solda. _____	38
Figura 9 - A. Liga de solda Fracionada. B. Liga de solda Fracionada submetida à solução de ataque, agitação e aquecimento. _____	40
Figura 10 - Solução de cloreto de estanho com cristais de cloreto de chumbo precipitados. _____	40
Figura 11 - Esquema da técnica de deposição spray de pirólise. _____	42
Figura 12 - Posicionamento da mufla e capela para execução dos procedimentos. _____	43
Figura 13 - Substrato de vidro sobre o suporte de cerâmica. _____	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais características FTO, ITO. _____	25
Tabela 2 - Proporções de Estanho/Chumbo nas ligas de solda comerciais e aplicações. _____	29
Tabela 3 - Características da liga de solda. _____	37
Tabela 4 - Fatores e Níveis dos Fatores. _____	45
Tabela 5 - Matriz de Planejamento. _____	45
Tabela 6 - Dados obtidos para o cálculo da densidade da liga de solda. _____	46
Tabela 7 - Porcentagem de estanho e chumbo na liga de solda. _____	46
Tabela 8 - Resultados dos cálculos de densidade. _____	47
Tabela 9 - Porcentagem de estanho e chumbo na liga de solda. _____	48
Tabela 10 - Testes para obter SnCl <sub>4</sub> . _____	48
Tabela 11 - Testes para dopagem das soluções de cloreto de estanho. _____	50
Tabela 12 - Testes: deposição. _____	51
Tabela 13 - Ciclos de aplicação. _____	53
Tabela 14 - Matriz experimental com valores da variável resposta. _____	55

## LISTA DE SIGLA-S E SÍMBOLOS

DSSC - *Dye-Sensitized Solar Cells* ou célula solar e terceira geração

FTO - óxido de estanho dopado com flúor

SnO<sub>2</sub>.F - Dióxido de Estanho dopado com flúor

I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> - *iodo/iodeto*

kΩ – kiloohm-

EPIA - *European Photovoltaic Industry Association*

BV - Banda de Valência

EG - Energia de gap

BC - Valência e de condução

HOMO - Orbital Molecular Ocupado Mais Alto

LUMO - Orbital Molecular Ocupado Mais baixo

TCO - óxido condutor transparente

ITO - óxido de índio e estanho

AZO - óxido de zinco dopado com alumínio

ITO - óxido de Índio e Estanho

-

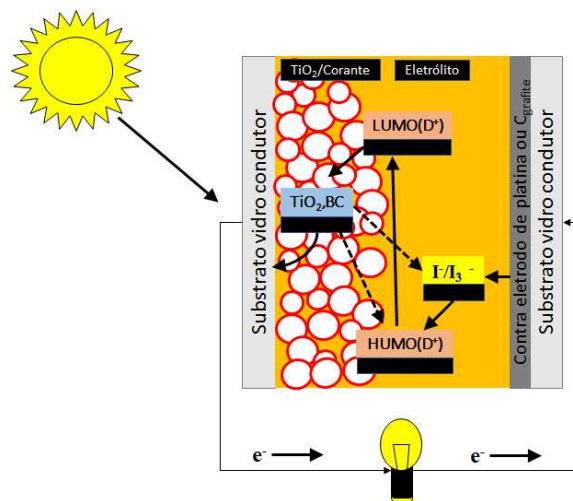
-

## 1 INTRODUÇÃO

A procura por fontes de energias renováveis vem crescendo exponencialmente, entre as elas destaca-se a energia solar. A conversão de energia solar em energia elétrica acontece por meio de dispositivos constituídos por semicondutores, a estes dispositivos dá-se o nome de células fotovoltaicas. Atualmente, existem três gerações de células solares, na terceira geração de células solares estão as *Dye-Sensitized Solar Cells* – *DSSC*, também denominadas como células de Grätzel. Esse tipo de célula vem ganhando destaque devido ao seu baixo custo e simplicidade, porém torná-las estáveis e viáveis ainda é um grande desafio para pesquisadores, nesse sentido as *DSSC's* têm sido tema de pesquisas no meio acadêmico ao longo dos anos.

O princípio de funcionamento de uma célula solar de Grätzel é similar em muitos aspectos à fotossíntese, processo pelo qual as plantas transformam energia solar em energia química de luz solar (FREITAS, 2006). O processo de fotossíntese nada mais é do que energia solar se transformando em energia química, no caso da célula de Grätzel, transforma-se energia solar em energia elétrica por intermédio da interação química. Este tipo de célula é composta basicamente por um fotoanodo, um contra eletrodo e um eletrólito líquido entre os eletrodos que contém um mediador redox (SONAI et al., 2015), assim como ilustrado na Figura 1.

**Figura 1-** Componentes de uma célula solar sensibilizada por corante.



Fonte: Sonai et al., 2015

Cada camada da célula de Grätzel tem uma função específica, os vidros transparentes e seu revestimento permitem que a luz solar penetre na célula, além disto, conduz os portadores de elétrons para o circuito externo (JIAO et al., 2011), o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor, ele atua na célula como um transportador de cargas dos fotoelétrons fornecidos pelo corante fotossensível que será depositado sobre o mesmo (MARTINS et al., 2013), o corante fotossensível por sua vez permite a absorção da luz nas regiões visíveis e infravermelho do espectro solar, o eletrólito facilita o mecanismo de transferência de elétrons e a cinética, finalmente a camada de catalisador com a função de coletar elétrons da carga externa. (REDDY et al., 2014).

As características necessárias para os vidros condutores e sua utilização nas células de Grätzel são oriundas da película condutora, uma vez que os semicondutores do tipo óxidos condutores transparentes depositados nos vidros, geralmente exibem alta transmitância na região do visível e alta condutividade elétrica. A qualidade dos óxidos condutores transparentes nos vidros depende da natureza da solução precursora. Devido a essas propriedades, esse tipo de material é utilizado como eletrodo transparente, por exemplo, o Dióxido de Estanho dopado com flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) em dispositivos fotovoltaicos (LIMA, 2013).

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) vem sendo largamente utilizado como película condutora uma vez que é um dos óxidos condutores mais interessantes para se trabalhar, pois combina - características favoráveis para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Na produção desses vidros utiliza-se normalmente o  $\text{SnO}_2$ , e sua deposição pode ser realizada por diferentes métodos, na literatura esses filmes têm sido depositados sobre substrato transparente através da técnica spray de pirólise, que envolve através da estimulação térmica a reação química entre átomos de diferentes espécies químicas (LIMA, 2013).

Dentro do contexto de estudos de célula solar de terceira geração e considerando o auto custo dos vidros condutores e do  $\text{SnO}_2$ , o presente trabalho tem por objetivo contribuir com a obtenção de uma solução de cloreto de estanho a partir da recuperação do estanho presente na liga de solda comercial (estanho-chumbo), e por sua vez, avaliar os processos para deposição da solução e desenvolvimento dos filmes condutores em superfícies de vidro.

-

## 1.1 Objetivos

### Objetivo geral

Obter eletrodos em vidro com películas condutoras a partir do estanho recuperado de ligas de solda comercial realizando para isto a técnica *spray* de pirólise.

### Objetivos específicos

- Caracterizar a liga de solda (estanho/chumbo) comercial;
- Obter solução de cloreto de estanho a partir da liga de solda por processo hidrometalúrgico;
- Realizar a deposição das soluções de cloreto de estanho obtidas utilizando a técnica *spray* de pirólise;
- Realizar separação fracionada do chumbo e estanho presentes na liga de solda;
- Estabelecer uma metodologia de preparação de eletrodos de vidro com revestimento de película condutora para utilização em células solar de terceira geração.
- Contribuir com a inserção de novos materiais (liga de solda) e metodologia para desenvolvimento de eletrodos de células solares de terceira geração otimizando ainda o seu custo final.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 História do desenvolvimento fotovoltaico

A essência da produção de energia elétrica através de células fotovoltaicas está na criação de uma corrente elétrica no interior da célula após a mesma ser exposta à luz, ou seja, o efeito fotovoltaico.

Em 1839, Becquerel durante à condução de experiências eletroquímicas observou a produção de uma pequena diferença de potencial quando placas metálicas, de platina ou prata eram mergulhadas em um eletrólito e expostas à luz, iniciava-se então a origem das células fotovoltaicas.

Quase trinta anos após a descoberta de Becquerel, em 1873, o efeito fotovoltaico em um material semicondutor, o selênio, foi descoberto por Willoughby Smith e quatro anos após esta descoberta, o primeiro dispositivo de produção de energia através da luz foi construído pelos americanos William Grylls Adams e Richard Evans Day. O dispositivo consistia em um filme de selênio depositado num substrato de ferro, em que um filme de ouro muito fino servia de contato frontal e apresentou uma eficiência de conversão (conversão da radiação incidente no dispositivo em energia elétrica) de 0,5%.

De fato, o desenvolvimento de células solares só ocorreu após Max Planck ter estabelecido a teoria quântica em 1900 e Albert Einstein ter explicado, em 1905, o efeito fotoelétrico (OLIVEIRA, 2013).

1954 foi desenvolvida a primeira célula solar, quando acidentalmente pesquisadores da *Bell Labs* nos EUA descobriram que os diodos de junção P-N geravam uma tensão quando as luzes da sala estavam acesas.

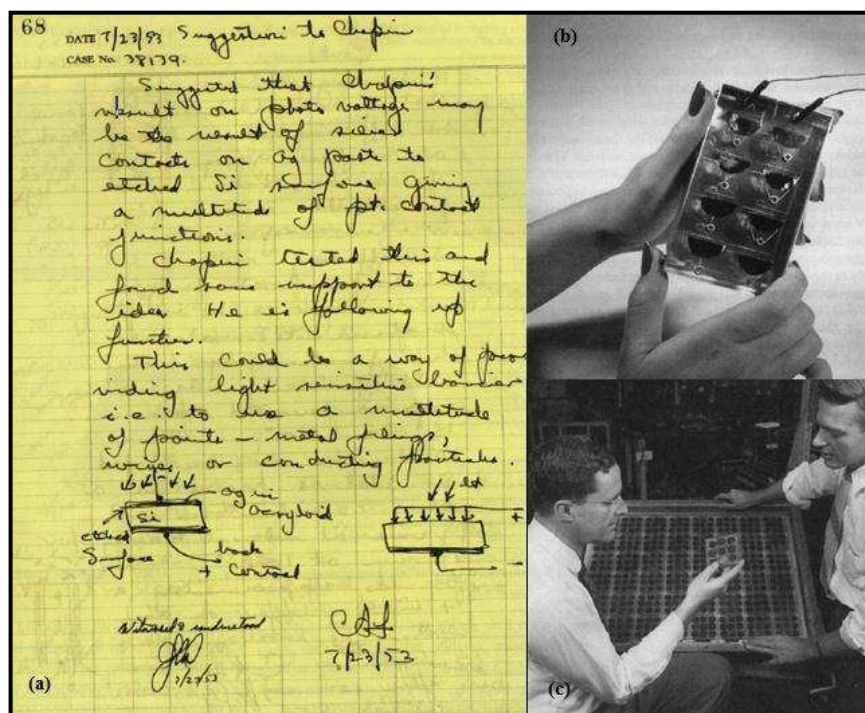
Em 1953 um químico dos *Bell Laboratories*, Calvin Fuller, ao desenvolver o processo de dopagem produziu uma barra de silício dopado com uma pequena concentração de gálio, o que o torna um condutor, sendo as cargas móveis positivas (silício do “tipo P”), o físico Gerald Pearson, -seu colega, mergulhou esta barra em um banho quente de lítio, o que ocasionou na superfície da barra uma zona com excesso de elétrons livres portados de carga negativa (silício do “tipo N”), ao juntar o silício tipo P com o tipo N, junção P-N, surgiu um campo elétrico permanente. Desta forma, Pearson tinha acabado de desenvolver a primeira célula solar de silício, esta apresentou uma eficiência de conversão de cerca de 4% (VALLÊRA e BRITRO, 2006). Mais tarde Fuller substituiria o gálio por arsênio seguido por



uma difusão do boro, as células com esta nova configuração chegaram a alcançar uma eficiência de conversão de 6%.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.2** apresenta anotações extraídas dos documentos de projeto do laboratório, nela, Fuller sugere a Chapin um modelo para montagem da célula solar, a **Erro! Fonte de referência não encontrada.2** mostra ainda fotos históricas do primeiro módulo solar.

**Figura 2** - (a) Anotações de Fuller para Chapin sugerindo um modelo para as células solares; (b) e (c) Fotos do primeiro módulo solar do Bell Laboratory.



Fonte: KAZMERSKI, 2006

Em março de 1954 foi registrada a patente da primeira célula solar, esta célula foi apresentada na reunião anual da *National Academy of Sciences*, em Washington. A primeira aplicação das células solares de Chapin, Fuller e Pearson aconteceu em Americus, Georgia, em Outubro de 1955, para alimentação de uma rede telefônica local, porém notou-se o que seria um dos principais desafios para os pesquisadores e para a utilização das células solares, o custo, que por sua vez era muito elevado.

Ao longo dos anos a eficiência de conversão das células solares foi aumentando, chegando a atingir 10% no ano de 1959. Na época, o preço das células solares era exorbitante, a primeira célula solar disponível comercialmente custava \$25 e produzia 14mW, desta forma

sua utilização só se tornava viável em aplicações muito especiais como, por exemplo, para produzir eletricidade em satélites (BRITO, 2005).

A busca por células solares cada vez mais eficientes acarretou em avanços tecnológicos importantes para as décadas seguintes como, por exemplo, a substituição do contato frontal único por uma rede de contatos mais finos e mais espalhados, o desenvolvimento de células em substrato do tipo P, o qual se mostra mais resistente à radiação e permitiu eliminar a zona inativa à superfície, melhorando a resposta no azul.

Nos anos sessenta as células solares tiveram sua primeira aplicação terrestre, elas foram utilizadas em sistemas de telecomunicações remotos e boias de navegação, que eram as únicas economicamente interessantes, devido à inexistência de fontes de energia alternativas à eletricidade solar (VALLÊRA e BRITRO, 2006). Entretanto nos anos 70, o preço do petróleo quadruplicou e como consequência sucedeu a crise petrolífera e a necessidade de investimentos e pesquisas que possibilitassem o uso amplo das células solares.

Com a crise petrolífera, a corrida por novas tecnologias e formas de produção de energia que não envolvesse combustível fóssil começou, e tanto órgãos públicos como privados foram motivados a realizar altos investimentos em projetos e institutos de tecnologias solares, desta forma iniciou-se uma época de altos investimentos e pesquisas que tornassem as células solares eficientes e viáveis.

As décadas de oitenta e noventa também foram marcadas por momentos importantes para as células solares, nessas décadas ocorreu a instalação da primeira central solar de grande envergadura (1 MWp) na Califórnia, em 1982, e o lançamento dos programas de “telhados solares” na Alemanha (1990) e no Japão (1993) (VALLÊRA e BRITRO, 2006). Ainda nas décadas de 80 e 90, verificou-se que uma produção em escala diminuiria o custo unitário e em 1998 foi atingida a eficiência recorde de 24,7%, com células em silício monocristalino, enquanto que em 2005, o grupo do Fraunhofer Institut for Solar Energy Systems anunciou uma eficiência superior a 20% para células em silício multicristalino (CÂMARA, 2011)

No período de 1981 a 1983 foram instalados, de forma experimental, sistemas de eletrificação de edifícios, produção de água potável etc. Neste momento, a produção mundial fotovoltaica já ultrapassava os 9,3 MW (FERNANDES, 2009), segundo Valeria e Brito, 2006, em menos de uma década, conseguiu-se reduzir o custo da eletricidade solar de 80 \$/Wp para cerca de 12 \$/Wp.

Mesmo diante os avanços tecnológicos a demora em alcançar resultados custo/eficiência satisfatórios em relação à energia gerada por combustíveis fósseis e atrelado à descoberta de novos campos de petróleo levou a redução do interesse pela tecnologia solar,

entretanto, com o passar dos anos novos motivos para despertar e tornar novamente as células solares alvo de pesquisas vem surgindo como por exemplo, a percepção e preocupação ambiental e aliado a isto a futura escassez de combustíveis fósseis.

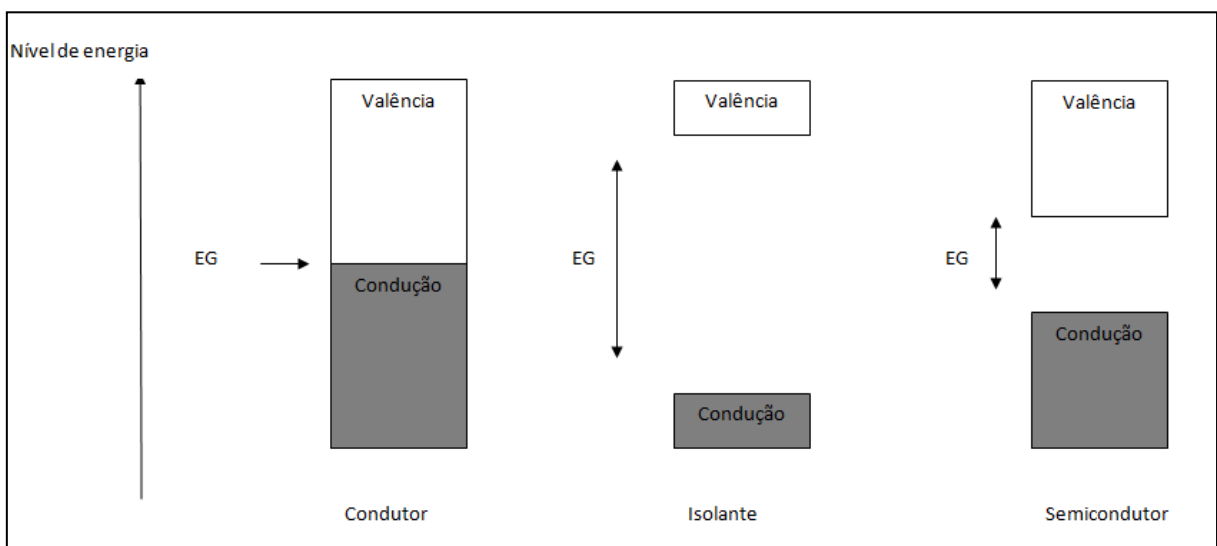
O futuro das células solares é promissor, segundo Vallêra e Britro (2006), a *European Photovoltaic Industry Association* (EPIA) publicou em 2004 um roteiro que avança as perspectivas da indústria fotovoltaica para as próximas décadas. Prevendo um crescimento do mercado semelhante ao dos últimos anos (superior a 30% por ano) e uma redução nos custos proporcional ao crescimento de painéis instalados, a EPIA antecipa que em 2020 cerca de 1% da eletricidade consumida mundialmente será de origem fotovoltaica, elevando-se essa fração para aproximadamente 26% em 2040.

## 2.2 Células fotovoltaicas

Entre as energias renováveis destaca-se a energia solar, devido ao sol disponibilizar energia suficiente para suprir as necessidades energéticas do planeta, segundo Ghensev (2006), A conversão de energia solar em energia elétrica acontece por meio de dispositivos constituídos por semicondutores, a estes dispositivos dá-se o nome de célula solar e seu funcionamento baseia-se no efeito fotovoltaico.

A classificação de um material em condutor, semicondutor ou isolante depende do preenchimento da banda de Valência (BV) e da energia de gap (EG) entre as camadas de valência e de condução (BC), Figura 3.

**Figura 3** - Estrutura das bandas de energia.



Fonte: Próprio autor

Os semicondutores mais sensíveis apresentam maior produto corrente-tensão para luz visível, os semicondutores utilizados nas células solares são o silício, selênio dentre outros, entretanto o silício é o mais utilizado.

Existem três gerações para as células solares, a primeira são as células constituídas principalmente por junções P-N de silício cristalino, a segunda geração de células solares é utilizam semicondutores como o silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino, telureto de cádmio entre outros e a terceira geração é baseada em sistemas híbridos ou puramente orgânicos.

Nas células solares convencionais o semicondutor mais usado é o silício, um elemento tetravalente em rede cristalina, segundo Agnaldo et al, (2006), ao se adicionar átomos dopantes com três elétrons de valência, aparecem buracos (ou a falta de elétrons) para equilibrar os átomos da rede. A presença de buracos caracteriza o silício semicondutor tipo P, no qual a BV não é completamente preenchida. Do mesmo modo, ao se adicionar átomos dopantes com cinco elétrons de valência, haverá elétrons em excessos que vão para a BC. A presença de elétron na BC caracteriza o silício semicondutor tipo N. A energia de Fermi do semicondutor tipo N é maior do que a do semicondutor tipo P. Na construção de uma célula solar de silício são empregados ambos os tipos de semicondutores, formando uma junção P-N.

Ao formar a junção- P-N forma-se um campo elétrico, devido aos elétrons livres do silício tipo N ocuparem os vazios da estrutura do silício tipo P, assim quando a luz incide sobre a célula fotovoltaica, os fótons chocam-se com outros elétrons da estrutura do silício e lhes fornece energia transformando-os em condutores. Devido ao campo elétrico gerado pela junção P-N, os elétrons são orientados e fluem da camada “P” para a camada “N”. Por meio de um condutor externo, ligando a camada negativa à positiva, gera-se um fluxo de elétrons (corrente elétrica), enquanto a luz incidir na célula, este fluxo se manterá. (NASCIMENTO, 2004)

Em virtude da variação de incidência solar em diferentes locais da terra, a medida da eficiência de uma célula solar convencionou-se a uma irradiância normalizada de  $1000 \text{ W/m}^2$ , temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$  e uma distribuição da radiação solar segundo o espectro AM1.5, desta forma é possível a comparação de uma célula solar em diferentes partes do mundo.

Entre outros fatores, a eficiência de uma célula solar depende do coeficiente de absorção do material, da eficiência quântica, da espessura e também do hiato energético do

semicondutor ou da distância entre os níveis das orbitais moleculares, no caso particular das DSSC (SEQUEIRA, 2012).

Normalmente a eficiência de conversão é calculada levando em consideração a relação entre a potência gerada pela célula e a irradiação incidente sobre a mesma, pode ser obtida de acordo com a Equação 1:

$$\eta = \frac{(I_{mp} \times V_{mp})}{(I_c \times A)} \times 100 \quad (1)$$

Em que  $I_{mp}$  é a corrente máxima de pico,  $V_{mp}$  a tensão máxima de pico,  $I_c$  a Irradiância solar e  $A$  a área útil do módulo.

Ainda que as células solares apresentem vantagens em relação às células convencionais, sua utilização em larga escala tem sido limitada o que resulta em pesquisa com a finalidade de otimizar tais células e torna-las viáveis economicamente. Dentre essas pesquisas estão os estudos relacionados às células solares sensibilizadas por corantes que chamam atenção por sua simplicidade e viabilidade econômica.

### 2.3 Célula Solar Sensibilizada por Corante

Em 1991, O'Regan e Grätzel desenvolveram uma nova célula fotovoltaica com o princípio de funcionamento similar ao processo de fotossíntese realizado pelas plantas, esta célula conhecida *Dye Sensitized Solar Cells* ou ainda como células de Grätzel apresentou uma eficiência de conversão de 7,1% a 7,9% , elas são células híbridas e fazem parte da terceira geração de células solares.

Este novo tipo de célula solar é feito a partir de corantes sensibilizadores de filmes de óxidos nanocristalinos. As células solares sensibilizadas por corantes apresentam vantagens quando comparadas às células de primeira e segunda geração, uma vez que, sua fabricação utiliza materiais disponíveis no mercado de corantes, extraídos de plantas, e são preparadas através de processos simples e não poluentes.

A célula de Grätzel é composta por camadas, seus componentes são: moléculas de um corante, o *dye*, um semicondutor nanocristalino , normalmente o dióxido de titânio, um eletrólito, geralmente um par redox iodo/iodeto, dois eletrodos de vidro com uma camada condutora,  $\text{SnO}_2$ , e um catalisador, sendo os mais utilizados a platina ou grafite.

Cada camada da célula de Grätzel tem uma função específica, os vidros transparentes permitem a passagem de luz através da célula e seu revestimento, o  $\text{SnO}_2$  é a camada condutora, o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor onde será depositada as moléculas do corante, essas moléculas por sua vez tem a função de coletar luz e gerar elétrons excitados que provocarão uma corrente na célula, o eletrólito age regenerando as moléculas do corante e a camada de catalisador impede a passagem da luz através da camada inferior.

O mecanismo de DSSC é semelhante ao da célula solar convencional. A excitação do fóton a uma monocamada de corantes orgânicos resulta na injeção de um elétron para a banda de condução de óxido. Em seguida, o corante orgânico restaura sua configuração eletrônica original pela doação de elétron do eletrólito (GRÄTZEL, 1991).

Diferente das células convencionais, nas DSSC os portadores livres ao invés de serem gerados no semicondutor são injetados em sua banda de condução (BC), desta forma existe uma diferença entre absorver a luz, função realizada pelo corante e transporte de portadores de carga que ocorre no semicondutor.

Quando o corante absorve um fóton da radiação incidente adquire energia suficiente para passar do estado fundamental (S) para o estado excitado ( $S^*$ ), isto é, os seus elétrons passam da orbital molecular ocupada de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) para a orbital molecular desocupada de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) (SEQUEIRA, 2012), como é expresso na Equação 2.



Em que, S é o elétron em seu estado fundamental  $h\nu$  é o fóton absorvido pelo elétron e  $S^*$  é o elétron em seu estado excitado.

A injeção de elétrons do corante para a banda de condução do semicondutor irá ocorrer quando a energia do nível (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) for ligeiramente superior à energia da banda de condução do semicondutor. A Equação 3 mostra a injeção do corante na banda de condução e oxidação do corante.



Em que  $S^*$  é elétron em seu estado excitado,  $e_{inj}^-$  são os elétrons injetados na banda de condução e  $s^+$  representa as moléculas de corante oxidadas.

Quando ocorre a injeção de elétrons no semicondutor, segundo Halme et al. (2010), o seu transporte até o contato elétrico é realizado por difusão através da camada semicondutora, os elétrons circulam então para o circuito exterior da célula originando a corrente elétrica.

O eletrólito regenera o corante, como pode ser observado na equação 4, assim com o corante regenerado reinicia-se o ciclo, ou seja, novamente o corante absorve um fóton da radiação incidente, adquire energia suficiente para passar do estado fundamental (S) para o estado excitado (S\*) e assim por diante.



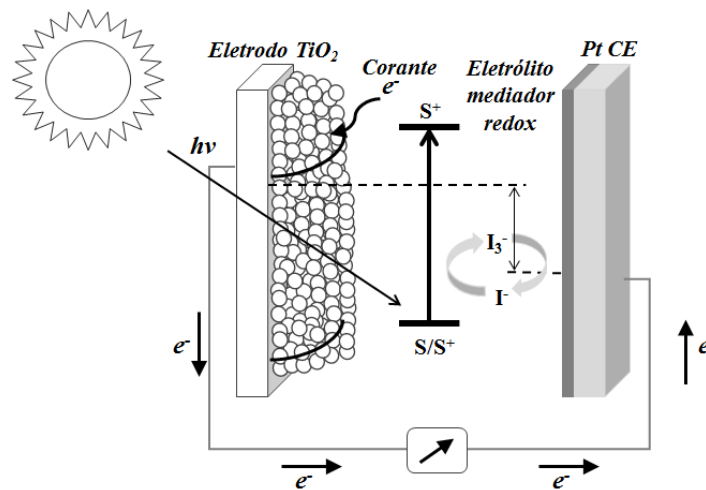
Em que S<sup>+</sup> são as moléculas de corante oxidadas, e<sup>-</sup>(R) é o íon que fornece um elétron à molécula do corante e S é a molécula do corante regenerada.

O circuito se completa com a regeneração da espécie oxidada do eletrólito no contra-eletródo, onde ganha elétrons provenientes do circuito externo, Equação 5. Enquanto o corante se mantém estável, ou seja, sem alteração da sua composição química, o dispositivo gera eletricidade a partir da luz incidente através dos vários processos de regeneração dos componentes (HAGFELDT et al., 2010).



Na Equação 2.5, R<sup>+</sup> é a espécie oxidada do contra eletrodo, e<sup>-</sup><sub>(contra-eletrodo)</sub> os elétrons provenientes do circuito externo e doados ao contra-eletródo e R é a espécie oxidada regenerada.

**Figura 4** - Princípio de funcionamento de uma célula e Grätzel.



Fonte: LONGO e PAOLI, 2003

Os processos mais relevantes que ocorrem nas células solares sensibilizadas por corante são a separação de cargas e a recombinação de cargas. A recombinação de interesse é a recombinação entre os elétrons e o par redox, porém podem ocorrer outros tipos de recombinação, estas por sua vez são indesejadas porque limitam e minimizam a eficiência da célula.

A recombinação de cargas que influencia negativamente a eficiência da célula é a recombinação dos portadores de cargas, tanto em relação ao  $\text{TiO}_2$  com eletrólito, quanto em relação ao  $\text{TiO}_2$  com o corante e a recombinação de cargas entre os elétrons injetados na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  com as moléculas do corante oxidadas. (PENA, 2015).

De forma geral, a eficiência das DSSC depende fortemente da densidade de corrente de curto-circuito e da tensão em circuito aberto (SEQUEIRA, 2012). Para realizar a medição da eficiência energética de uma DSSC os cálculos compreendem a totalidade da luz do sol que é convertida em eletricidade. Esse cálculo leva em consideração todo o espectro solar, que vai desde o visível até o infravermelho próximo (ERENO, 2009).

## 2.4 Vidros e Substrato Condutor.

O fotoeletrodo presentes nas DSSC é composto por placas de vidro que apresentam sobre eles um filme fino de um substrato condutor transparente ou um óxido condutor transparente (TCO). As características necessárias para os vidros condutores são oriundas da



película condutora, pois a mesma fornece ao vidro a transmitância na região visível e baixa resistência, além disso, permite a penetração da luz solar na célula durante o processo de transporte de elétrons para o circuito externo. Segundo Santos, 2009 as duas principais características de maior interesse são a propriedade elétrica (condutiva) e a óptica (transparência), uma vez que estes filmes não podem apresentar características muito resistivas e nem coloração fosca.

Os filmes condutores presentes nos vidros apresentam características condutoras em decorrência das camadas de filmes formadas pelos óxidos que possuem deficiência de oxigênio, apresentando assim uma boa condutividade elétrica. A deficiência de oxigênio torna o semicondutor um bom condutor de elétrons, mas se for formado sem deficiência de oxigênio apresenta-se como isolante elétrico (LIMA, 2013).

As propriedades de um substrato (filme condutor) ideal são: elevada transparência nas regiões visíveis, infravermelho e infravermelho distante, estabilidade mesmo em altas temperaturas em torno de 500 °C, sendo quimicamente inerte de modo a não reagir com os produtos químicos e sistema de eletrólito da DSSC (REDDY, et al., 2014).

Os óxidos condutores transparentes que geralmente são utilizados nas placas de vidro são o óxido de estanho dopado com flúor (FTO), óxido de índio e estanho (ITO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO). Segundo Jiao, et al.(2011) o substrato que apresenta melhor desempenho é óxido de Índio e Estanho (ITO), porém o mesmo é tóxico e apresenta um custo elevado, desta forma pesquisas que visam sua substituição vêm sendo realizadas.

A Tabela 1 apresenta as principais características ópticas e elétricas do ITO e do FTO.

**Tabela 1-** Principais características FTO, ITO.

<b>Óxido Condutor Transparente</b>	<b>Transmitância Óptica (%)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Resistência de folha <math>\Omega</math></b>	<b>Função de Trabalho (eV)</b>
<b>ITO</b>	90	250 a 950	$10^{21}$	4,5 a 5,3
<b>FTO</b>	80 a 90	300 a 500	$5 \cdot 10^{20}$ a $10^{21}$	4,4

Fonte: SANTOS (2009).

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) vem sendo largamente utilizado como película condutora, segundo Sampaio (2014), ele é um dos óxidos condutores mais interessantes para se trabalhar, pois combina características como, condutividade elétrica com transparência na região do visível do espectro eletromagnético, desta forma ele pode ser aplicado a uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos.

O dióxido de estanho é um semicondutor que apresenta uma larga energia de gap, esta característica ocasiona uma baixa condutividade, por este motivo, para uso deste semicondutor como película condutora realiza-se o processo de dopagem, com o intuito de diminuir a resistividade elétrica dos filmes e aumentar a condutividade. Para realização da dopagem normalmente utiliza-se o antimônio (Sb), flúor (F), zinco (Zn) e o índio (In).

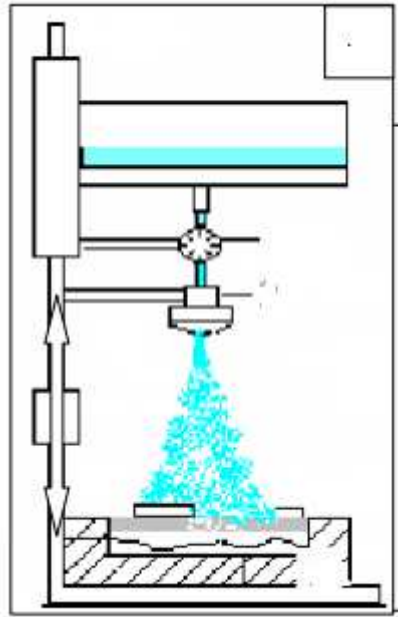
Os vidros condutores são importados e de custo elevado, desta forma estudos para confecção de vidros com substrato vem sendo realizados. É possível realizar várias técnicas para deposição de filmes finos em placas de vidro como: deposição química a vapor, a de deposição em camadas atômicas, Epitaxia por Feixe molecular, spray de pirólise, entre outras.

### **2.5 Técnica de deposição Spray de Pirólise.**

A Técnica para deposição de película condutora mais utilizada é a de deposição por *spray* de pirólise devido sua praticidade e viabilidade econômica, além disso, as películas formadas a partir desta metodologia apresentam elevada qualidade óptica e elétrica podendo ainda ser aplicada em pequenas ou grandes áreas.

A técnica de deposição *spray* de Pirólise se baseia na decomposição pirolítica de um composto metálico dissolvido em uma mistura líquida quando esta mistura é borrifada sobre o substrato previamente aquecido (Magalhães, 2006), o esquema ilustrado na Figura 5, mostra o procedimento.

**Figura 5** - Esquema de deposição de filme fino utilizando a técnica spray de Pirólise.



Fonte: RODRIGUES, 2008.

A técnica consiste em aspergir uma solução química contendo sais solúveis de um metal sobre o substrato previamente aquecido. A energia térmica do substrato fornece a energia térmica para a decomposição e subsequente recombinação dos átomos, seguida da sinterização e recristalização do produto formado. Esta técnica é um método de deposição simples e barato, que permite a produção de filmes em superfícies grandes para aplicações industriais. De maneira geral, o método depende da hidrólise de um cloreto metálico na superfície do substrato aquecido (LIMA, 2013).

Os fatores que estão envolvidos na qualidade dos filmes são: natureza e temperatura do substrato, composição da solução, a taxa de fluxo do gás e da solução, tempo de deposição e etc... Esta técnica permite o crescimento de filmes em substratos resistentes a temperaturas elevadas (> 300°C) como silício, quartzo, vidro boro-silicato, vidro comum e outros tipos de substratos (LIMA, 2013).

A Equação 6, apresenta o mecanismo da reação de deposição do filme pela técnica de deposição spray de Pirólise e formação do óxido sobre sua superfície.



## 2.6 Estanho.

Derivado do nome latino *stannum*, o estanho é reconhecido como o primeiro metal a ser trabalhado pelo homem, com número atômico, o estanho localiza-se na família dos metais representativos, a família 4A da tabela periódica, possui símbolo químico Sn e massa atômica 118,710u. Em condições ambientes apresenta-se em estado sólido com uma coloração branco-metálico.

O estanho é resistente a corrosão e não se oxida facilmente com o ar, porém pode ser atacado por ácidos fortes, bases e sais ácidos, é um bom condutor de eletricidade, de calor, possui estados de oxidação+2 e +4 e um baixo ponto de fusão.

A principal fonte do estanho é o mineral cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), o segundo mineral mais importante para obter estanho é a pirite de estanho ou estanhite, entretanto é muito mais raro na natureza (RODRIGUES, 2009).

## 2.7 Aplicações do Estanho.

Este elemento químico é aplicado a uma gama de atividades, desde sua descoberta ele se faz presente na economia mundial. Assim como relata Silveira (2008), o estanho chegou a ser utilizado como moeda e que no século XVI o estanho era tão estimado que era utilizado apenas para fabricação de joias, chegando a ser comparado com a prata.

Nas mais diversas atividades industriais você por encontrar aplicações do estanho como na galvanoplastia, para composição de ligas metálicas, sais para fabricação de espelhos, papel, remédio e fungicidas, fabricação de molas, produção de lâminas finas para acondicionamento de vários produtos, artigos decorativos entre outros produtos.

A aplicação mais conhecida do estanho, enquanto metal puro, é como proteção de outros metais, em especial, do aço, em munições e papel metalizado para envolver alimentos, doces ou tabaco (SILVEIRA, 2008). Vale destacar que o principal uso do estanho é a produção de folha deflandres e ligas metálicas.

## 2.8 Liga de Solda.

Ligas metálicas são materiais que compreendem dois ou mais elementos e apresentam propriedades metálicas. As ligas mais comuns são: aço, aço inox, ouro 18 quilates, bronze,

latão, amálgama, liga *wood*, solda e magnálio. Devido a propriedade de se ligar facilmente a outros metais, existem variadas ligas de estanho, as mais utilizadas são: antimônio, soldas e bronze entre outras.

Propriedades como o baixo ponto de fusão e a afinidade em formar ligas com outros metais, dão ao estanho grande aplicabilidade na fabricação das soldas, compostos geralmente binários de estanho e outro metal, predominantemente o chumbo, as soldas são a segunda maior aplicação do estanho.

A solda é uma liga particularmente interessante na elétrica e eletrônica, usada para união e regeneração de metais. Na eletrônica, a solda é usada para unir componentes eletrônicos a placas de circuito impresso ou fios. As soldas são comumente classificadas como macias ou duras, dependendo dos seus pontos de fusão e resistência mecânica. As soldas macias, como as usadas em eletrônica, são ligas de estanho e chumbo, algumas vezes com adição de bismuto; as soldas duras são ligas de prata, cobre e zinco (solda prateada) ou cobre e zinco (NETO, 2004).

Nas ligas de solda mais amplamente utilizadas, as ligas estanho-chumbo, o estanho representa o elemento que dá fluidez à liga (facilidade de preencher o vazio das juntas a serem soldadas), e a molhabilidade (capacidade de entrar em contato com os metais-base e formar com eles ligas metálicas). O chumbo serve como elemento de diluição para redução de custo, face ao seu menor valor comercial, mas também pode contribuir tecnicamente em alguns aspectos, como o de reduzir a temperatura de fusão para uma grande "família" de ligas, além de melhorar as propriedades mecânicas das juntas soldadas (NETO, 2004).

As ligas estanho-chumbo são compostas aproximadamente por 63% de estanho e 37% de chumbo, comportando-se desta maneira como uma substância pura. A Tabela 2 contém as principais ligas de Sn/Pb e suas aplicações.

**Tabela 2** - Proporções de Estanho/Chumbo nas ligas de solda comerciais e aplicações.

Liga Sn/Pb	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Intervalo de Fusão	Aplicações
20/80	10,20	183 a 280 °C	Soldagens por imersão
25/75	10,00	183 a 267 °C	Soldagens por imersão, maçarico ou ferro de soldar
30/70	9,70	183 a 255 °C	Soldagem de radiadores de automóveis, calhas, terminais e cabos elétricos
40/60	9,30	183 a 235 °C	Trocadores de calor, calhas e motores elétricos
50/50	8,90	183 a 212 °C	Manutenção elétrica, tubulações e conexões de cobre, terminais elétricos

60/40	8,60	183 a 189 °C	Soldagem com ferro de soldar, circuitos impressos, componentes eletrônicos
63/37	8,40	183°C	Eletroeletrônica, soldagem por onda em máquinas automáticas, por imersão e ferro de soldar

Fonte: NETO, 2004

## 2.9 Processo Hidrometalúrgico.

Moraes (2011) descreveu o processo hidrometalúrgico como um processo entre a interfase de uma fase sólida com uma fase líquida que pode variar de 10° C a 300 ° C. Esses processos são realizados com o objetivo de dissolver metais através de um ataque ácido ou básico, nesses processos a solução ácida ou básica é usada para dissolver o componente de fase sólida ocorrendo assim reações de transferência entre as fases.

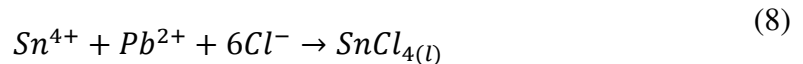
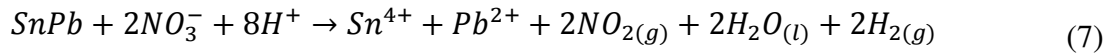
O processo hidrometalúrgico mais conhecido é a lixiviação ou dissolução de metais, estes processos, inicialmente, envolvem operações unitárias de lixiviação de materiais, sucata, resíduos ou minérios, nos quais ocorre a dissolução de metais pela ação de soluções aquosas ou agentes lixiviantes. A ação dos agentes lixiviantes pode ou não ser seletiva com relação aos materiais que serão solubilizados (MORAES, 2011).

A lixiviação é na verdade a transferência de um componente presente na fase sólida para a fase líquida, através da sua solubilização. Para que esse processo de extração ocorra a fase líquida pode ser solução ácida ou alcalina (MEDEIROS, 2015). Estudos realizados por Martins (2007) e Menezes et al (2008), mostram que para a recuperação de metais por meio de lixiviação a proporção sólido/líquido que se obtém a melhor dissolução é 1g/10mL.

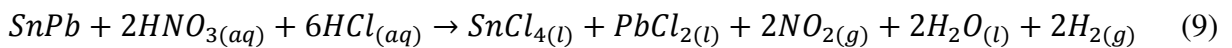
A utilização do processo hidrometalúrgico para separação e recuperação dos metais presentes na liga de solda gera uma solução composta por cloretos de chumbo (II) e cloretos de estanho (II),  $PbCl_2$  e  $SnCl_2$ , respectivamente. No processo a liga de solda entra em contato com uma solução de ataque denominada de água régia, por um determinado tempo sob agitação e aquecimento constante.

A água régia ( $HCl/HNO_3$ ) é a solução mais agressiva para extrair a maioria dos metais, ela é normalmente constituída por ácido nítrico e ácido clorídrico, o ácido nítrico atua na solução atacando e dissolvendo a liga, formando os íons de estanho e chumbo,  $Sn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , já o ácido clorídrico é uma fonte de íons cloretos que irão reagir com íons de estanho ( $Sn^{2+}$ ) e chumbo ( $Pb^{2+}$ ) formando assim os cloretos de estanho ( $SnCl_2$ ) e cloretos de chumbo ( $PbCl_2$ ).

Ao misturar os dois ácidos e compor a água régia ácidos produz-se uma reação química que resulta em compostos voláteis e à medida que os compostos voláteis evaporam, a solução de água régia vai perdendo seu poder oxidante. Nas Equações 7 e 8 estão os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo.



A liberação de óxido de nítrico ( $\text{NO}_2$ ) favorece a reação direta. As etapas da reação podem ser simplificadas e a reação pode ser escrita, de acordo com a reação da Equação 9.



## 2.10 Separação por fusão fracionaria

Outra forma de recuperação do estanho ou chumbo presente na liga de solda é através do ponto de fusão, este processo é chamado de fusão fracionaria. O método é aplicado quando se deseja separar substâncias homogêneas do tipo sólido-sólido, nas quais as características de seus componentes são conhecidas e os mesmos apresentam pontos de fusão distintos.

Conhecendo o ponto de fusão dos componentes que se deseja separar, é possível realizar a fundição do componente de ponto de fusão menor, separá-lo então do(s) outro(s) componente(s) e assim procede-se com os demais elementos presente na mistura homogênea. Como exemplo, no caso da liga de solda, sabe-se que o estanho se funde a  $231^\circ\text{C}$  e o chumbo, a  $327^\circ\text{C}$ , inicialmente submete-se a liga a uma temperatura de  $231^\circ\text{C}$ , fundindo o estanho e assim separando-o do chumbo.

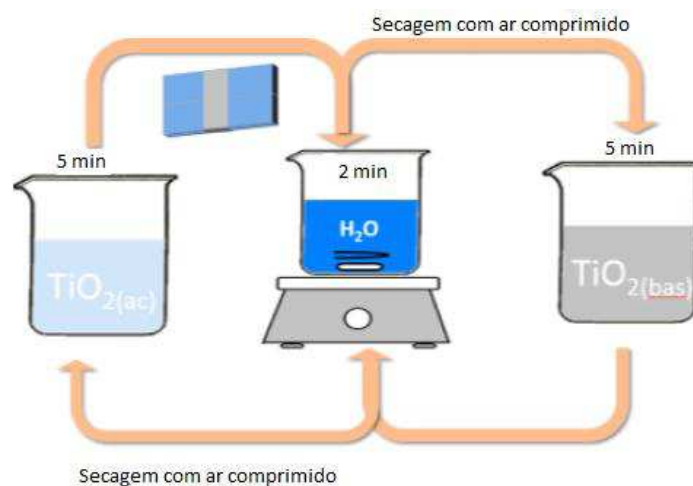
### 3 ESTADO DA ARTE

#### 3.1 Células solares sensibilizadas por Corante

O interesse por fontes alternativas de energia está cada vez mais em foco, isto, porque além do interesse econômico, atualmente, entra em questão a preocupação e consciência ambiental, principalmente, no que concerne ao efeito estufa e escassez de combustíveis fósseis. As células solares sensibilizadas por corante, as *Dye-Cells*, são tipos de tecnologias para geração de energia alternativa que vêm ganhando destaque devido ao seu baixo custo e simplicidade, porém, torná-las estáveis e viáveis ainda é um grande desafio para ciência e pesquisadores.

Barbosa et al. (2014), do laboratório de fotoquímica e conversão de energia do instituto de química da universidade de são Paulo realizou um estudo relacionado à aplicação de corantes naturais em *DSSC*. Em sua pesquisa foram desenvolvidas e caracterizadas células sensibilizadas por corantes naturais de amora (*Morus*), jambolão (*Syzygium Jambolanum*) e romã (*Punica granatum*) com o objetivo de aprimorá-las ao aplicar camadas compactas de  $\text{TiO}_2(\text{ácido}) / \text{TiO}_2(\text{básico})$ , as quais foram preparadas utilizando-se nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ácido e básico, conforme é representado na Figura 6.

**Figura 6** - Processo de automontagem das bicamadas.



Fonte: BARBOSA et al. (2014)

De acordo com os resultados, é possível supor que as camadas compactas de  $\text{TiO}_2(\text{ácido})/\text{TiO}_2(\text{básico})$  são promissoras no que diz respeito à otimização de células solares sensibilizadas por corante, uma vez que, sua aplicação para os três tipos de corantes estudados



aperfeiçoou às características fotoeletroquímicas e espectrais das células, pois, após à aplicação das camadas verificou-se uma diminuição na recombinação eletrônica na interface do vidro condutor e camada de Dióxido de estanho ( $\text{TiO}_2$ ) depositada sobre ele (interfase FTO/ $\text{TiO}_2$ ), esta recombinação contribui negativamente na eficiência da célula. Observou-se também um alargamento da banda de absorção, além disto, ocorreu um aumento na eficiência de conversão da célula solar de 60%, 44% e 25% quando utilizado os corantes provenientes das frutas jambolão, amora e romã, respectivamente.

Muitas pesquisas reproduzem as células solares sensibilizadas por corantes com o propósito de aperfeiçoar sua eficiência, como a pesquisa desenvolvida por Martins et al. (2013), do Centro Universitário de Belo Horizonte. Em seu trabalho, além de apresentar um breve histórico sobre as células de Gratzel e seus componentes, os autores recriaram e caracterizaram uma *DSSC*. Na pesquisa em questão conseguiu-se recriar a célula solar de Gratzel visando recomendá-las ao mercado para redução de custos em relação às células já comercializadas.

Normalmente nas células solares sensibilizadas por corante, o contra eletrodo utilizado é a platina (Pt), dado sua alta atividade catalítica para redução do iodo em iodeto, eletrólito normalmente utilizado nas células solares. Visando propor novos materiais e tendo em vista o custo elevado da platina Wu et al (2011), considerando a alta atividade catalítica eletroquímica apresentada pelo carbono, seu baixo custo e excelente resistência à corrosão (ao contrário do par redox *iodo/iodeto* ( $\text{I}_2/\text{I}^-$ )), experimentou introduzir às células solares compostos de carbono para exercer o papel de contra eletrodos.

Foram testados nove tipos de materiais de carbono: carbono mesoporoso (Com), carvão ativado sintético (Ca), carbono negro (Cb), carbono condutor (Cc), corante de carbono (Cd), fibra de carbono (Cf) nanotubo de carbono (Cn), toner descartado de uma impressora (Cp) e fullerene ( $\text{C}_{60}$ ). Os resultados da pesquisa realizada pelos autores referenciados mostraram o bom desempenho dos compostos de carbono nas células solares quando utilizados como contra eletrodo.

Um dos grandes desafios apresentados pelas *DSSC* está relacionado à durabilidade e selagem da mesma, isto, se deve ao uso de eletrólitos líquidos orgânicos contendo o par redox tri-iodeto/iodeto, pois, estes são corrosivos e podem apresentar fuga do eletrólito, assim pesquisas e formas de solucionar tal problema são necessárias para estabilidade e, assim, a possibilidade de comercialização das *dye solar cells*. Para resolução deste problema, pesquisas envolvendo a substituição de eletrólitos líquidos vêm sendo realizadas, vários trabalhos apontam solucionar tal problema desenvolvendo células solares inteiramente

sólidas, substituindo desta forma tanto o eletrólito líquido como o corante por compostos sólidos.

Chung et al. (2012), desenvolveram uma célula solar sensibilizada por corante substituindo o eletrólito convencional (eletrólitos líquidos orgânicos contendo o par redox tri-iodeto de iodeto) por  $\text{CsSnI}_3$ . A célula desenvolvida pelos autores supracitados foi constituída por  $\text{CsSnI}_3$  dopado com  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e o corante padrão N719 (corante de rutênio). Os resultados do experimento elaborado por Chung et al (2012) possibilitou observar um bom desempenho da célula fabricada, já que a mesma atingiu uma eficiência de conversão de 10,2%, valor próximo ao maior valor relatado por uma célula Grätzel contendo como corante o N719 ( $n = 11\%$ ).

### **3.2 Separação do Estanho em uma liga de solda**

As ligas de solda estão presentes em vários eletrônicos, estes eletrônicos por sua vez, geram resíduos sólidos que apresentam metais de alto valor comercial como cobre, ouro e prata, assim a reciclagem dos mesmos torna-se interessante.

Visando a recuperação dos metais presentes em placas de circuito, dentre eles o cobre e os metais presentes na liga de solda, o estanho e o chumbo. Buzin et al. (2013), da universidade Federal do Rio Grande do Sul, desenvolveram uma pesquisa na qual submeteram resíduos de placas de circuito à um processo hidrometalúrgico autorreagente. Ao final do processo foi obtido cobre metálico, sais de estanho e chumbo, resíduos desmetalizados e resíduos contendo somente cobre. Os autores supracitados realizaram ainda simulações termodinâmicas dos sistemas relevantes.

Os resultados alcançados por Buzin et al., (2013), demonstraram o sucesso na recuperação dos metais presentes em placas de circuito, uma vez que foi possível a separação e recuperação do cobre, estanho e chumbo presente nos resíduos submetidos ao processo hidrometalúrgico autorreagente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Integração de Engenharia e Processos – LIEP da Unidade Acadêmica de Engenharia Química - UAEQ, na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campus I, no Centro de Ciências e Tecnologia - CCT, da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil.

O desenvolvimento da pesquisa divide-se em seis etapas:

### 1. Caracterização

Caracterização da liga de solda utilizada para desenvolvimento da pesquisa com a pretensão de encontrar a composição real da liga de solda e verificar a veracidade da informação fornecida pelo fabricante em relação à composição de 60% de estanho e 40% de chumbo.

### 2. Testes preliminares

Os processos hidrometalúrgicos e de difusão fracionada são largamente utilizados para reciclagem e separação de metais, porém a intenção da presente pesquisa é utilizá-los para conseguir uma solução de cloreto de estanho que possibilite a produção de vidros condutores sendo assim, não se encontrou na literatura metodologia definida para tal caso. Diante disto, realizaram-se testes preliminares para definição de uma metodologia que atendesse com efetividade do objetivo do presente trabalho.

Os testes preliminares realizados dizem respeito à metodologia de separação do estanho e chumbo pelo processo hidrometalúrgico e por difusão fracionada, dopagem da solução de cloreto de estanho com fluoreto de amônio e deposição da solução de cloreto de estanho obtida em um substrato de vidro pela técnica spray de Pirólise.

### 3. Obtenção da solução de cloreto de estanho

Aplicação das metodologias: Processos hidrometalúrgico e difusão fracionada, para obtenção da solução.

#### 4. Dopagem da solução de cloreto de estanho

A solução de cloreto de estanho a mesma necessita passar por um processo de dopagem antes da deposição nos substratos de vidros, para aprimorar a condutividade e minimizar a resistividade final dos vidros. Os testes preliminares realizados nesta etapa objetivaram-se em conseguir uma solução precursora homogênea e determinar as condições de operação nas quais esta solução poderia ser utilizada para produzir vidros condutores usando a técnica spray de pirólise.

#### 5. Deposição da solução de cloreto de estanho e produção dos vidros condutores.

Após formulação da solução precursora, foi realizada a deposição e produção dos vidros condutores.

#### 6. Planejamento experimental

Após definição de uma metodologia que atendesse o objetivo final, foi feita a elaboração e execução do planejamento experimental para a etapa de obtenção da solução de cloreto de estanho com a finalidade de verificar a influência da alteração da quantidade de massa de solda e de solução digestora, assim como a relação entre estes dois fatores. O planejamento realizado foi o planejamento experimental 2k com adição de três repetições no ponto central

### **4.1 Caracterização**

A caracterização da liga foi realizada através do cálculo de sua densidade e determinação das quantidades de massa de chumbo e estanho que a constitui. Para tal, fez-se uso da liga de solda (liga metálica estanho/chumbo) de origem comercial da marca Cobix®, Figura 7.

**Figura 7** - Liga de solda comercial Cobix®.

Fonte: Próprio autor

As características fornecidas pelo fabricante da liga de origem comercial da marca Cobix®, encontram-se na Tabela 3. Os valores informados pelo fabricante foram assumidos como referência para determinação da composição dos teores de estanho e chumbo na liga de solda.

**Tabela 3** - Características da liga de solda.

Composição química (%)		Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Diâmetro externo	Teor de fluxo /Diâmetro interno
Estanho	Chumbo			
60	40	8,40	1 mm	2,2 % D <sub>ext.</sub>

Fonte: Fabricante Solda Cobix.

A densidade da liga de solda foi obtida através das seguintes metodologias: pelo método de densidade de sólidos irregulares, e considerando o formato da liga de solda um cilindro vazado.

#### 4.2.1 Cálculo de densidade pelo método de densidade de sólidos irregulares

A densidade da liga de solda foi determinada pesando-se cuidadosamente em balança analítica a massa de uma amostra da mesma e determinando em seguida seu volume. Sendo a liga de solda um sólido irregular o volume foi determinado utilizando o método de deslocamento, nele, determina-se a massa de uma amostra do sólido transferindo-a para um instrumento volumétrico graduado parcialmente cheio com água, o sólido deslocará um volume de líquido igual ao seu volume, desta forma ao anotar a posição do menisco antes e depois da adição do sólido é possível deduzir seu volume.

De posse da massa e variação de volume da liga de solda é possível determinar então a densidade através da Equação 10:

$$\rho = \frac{m}{\Delta V} \quad (10)$$

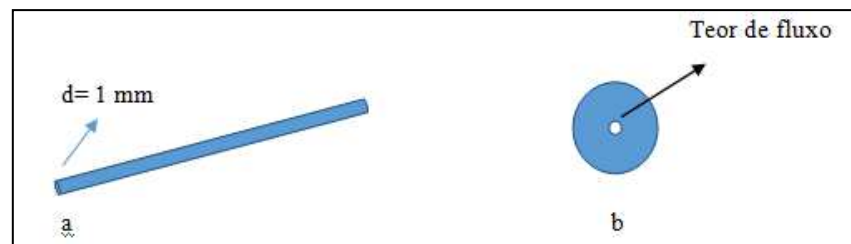
Em que  $\rho$  é a densidade,  $m$  a massa e  $\Delta V$  variação do volume.

Durante o procedimento supracitado, a liga de solda foi compactada com a finalidade de minimizar a interferência da parte oca (teor de fluxo) da liga na medida de massa. Os experimentos foram realizados em triplicata.

#### 4.2.2 Cálculo da densidade considerando a liga de solda um cilindro vazado

Sabendo o diâmetro da liga de solda, assim como o teor de fluxo foi possível realizar o cálculo do volume segundo as Equações 11 e 12, substituindo o volume na Equação 13 é possível obter a densidade da liga de solda.

**Figura 8** - Representação da liga de solda; b- Representação do teor de fluxo presente na liga de solda.



Fonte: Próprio autor

$$D = \text{Diâmetro} - \text{Teor de fluxo} \quad (11)$$

$$V = \pi r^2 h \rightarrow V = \pi \frac{D^2}{4} h \quad (12)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Após determinar a densidade através dos dois métodos, determinou-se a porcentagem de estanho e chumbo presentes na solda através das Equações 14 e 15.

$$m_e + m_c = m_s \quad (14)$$

$$x_e \rho_e + x_c \rho_c = \rho_s \quad (15)$$

$m_e$  é a massa de estanho presente na solda;  $m_c$  a massa de chumbo presente na solda;  $m_s$  a massa da solda;  $\rho_e$  a densidade do estanho;  $\rho_c$  a densidade do chumbo;  $\rho_s$  a densidade da liga de solda, e  $x$  as respectivas frações mássicas, sendo  $x_e + x_c = 1$ .

#### 4.2 Obtenção da solução de cloreto de estanho

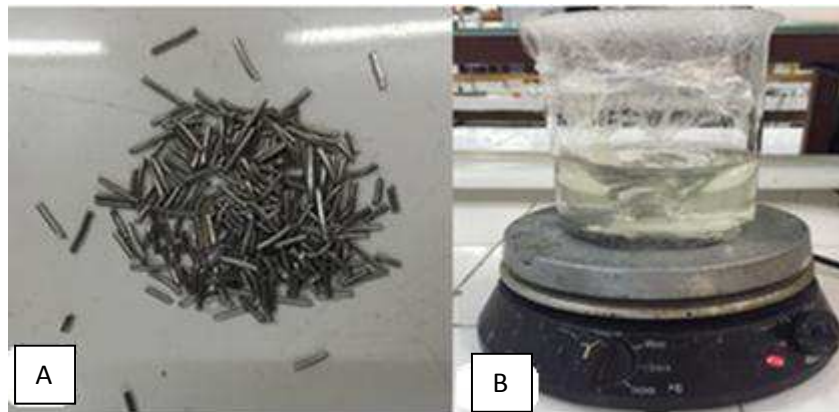
Inicialmente testes preliminares baseados em metodologias pré-definidas na literatura para separação e recuperação do estanho e chumbo presentes na liga de solda foram realizados. Os procedimentos encontrados para tal finalidade foram o processo hidrometalúrgico e difusão fracionada.

O procedimento geral e de testes para separação do estanho do chumbo consistiu em:

Inicialmente um carretel de 500g de liga de solda foi submetido a uma preparação prévia, esta preparação consistiu no fracionamento da mesma, Figura 9 A. Em seguida preparou-se a solução de ataque, também denominada solução digestora, constituída de ácido nítrico à de ácido clorídrico, cuja sua proporção é uma das finalidades da realização dos testes preliminares. Feito isto, adicionou-se a um Becker 30 gramas da liga de solda fracionada juntamente com a solução de ataque, o Becker foi fechado com papel filme e submetido à aquecimento em um intervalo de temperatura entre 70 a 90 ° C sob agitação constante durante, aproximadamente 24 horas, Figura 9 B.

Ao final do processo a solução é submetida à um banho de gelo e cristais de cloreto de chumbo precipitaram, estes são pouco solúveis pelo efeito do íon comum. O cloreto de estanho permaneceu em solução Figura 10. Realizou-se então uma filtração separando o cloreto de chumbo do cloreto de estanho e obtendo a solução final de cloreto de estanho.

**Figura 9** - A. Liga de solda Fracionada. B. Liga de solda Fracionada submetida à solução de ataque, agitação e aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 10** - Solução de cloreto de estanho com cristais de cloreto de chumbo precipitados.



Fonte: Próprio autor.

A realização dos testes preliminares nesta etapa teve por finalidade determinar a proporção de volume de ácido clorídrico e ácido nítrico da solução de ataque e massa de solda, que tornassem a digestão da solda eficiente para a concentração final de cloreto de estanho, para deposição no substrato de vidro, além disso, investigou-se ainda um intervalo de tempo que possibilitasse maior digestão da solda.

### 4.3 Dopagem das soluções de cloreto de estanho

O processo de dopagem é realizado com a finalidade de maximizar a condutividade do  $\text{SnO}_2$ . Esse processo é realizado adicionando certa quantidade de fluoreto de amônio à solução de cloreto de estanho obtida. Testes preliminares foram realizados com a intenção de



a descobrir uma concentração adequada de fluoreto de amônio para adicionar à solução de cloreto de estanho, assim como, o procedimento adequado para realizar esta diluição.

A realização dos testes consistiu em diluir certa quantidade de fluoreto de amônio em água destilada e adicioná-lo a um volume de solução de cloreto de estanho, que por sua vez era levada para agitação e aquecimento, durante determinado período de tempo.

Da mesma forma como realizado nos testes para obtenção da solução de cloreto de estanho, as quantidades de fluoreto de amônio, cloreto de estanho o tempo de aquecimento e agitação, assim como as alterações realizadas nos mesmos de um teste para outro, foram determinados com base nas pesquisas realizadas por Freitas (2006), Santos (2015), Filho (2012) e Lima (2013). Além disto, baseou-se em observações durante a execução dos procedimentos.

A metodologia de dopagem foi determinada de acordo com as proporções dos testes preliminares que melhor atenderam ao objetivo final, e está descrito a seguir:

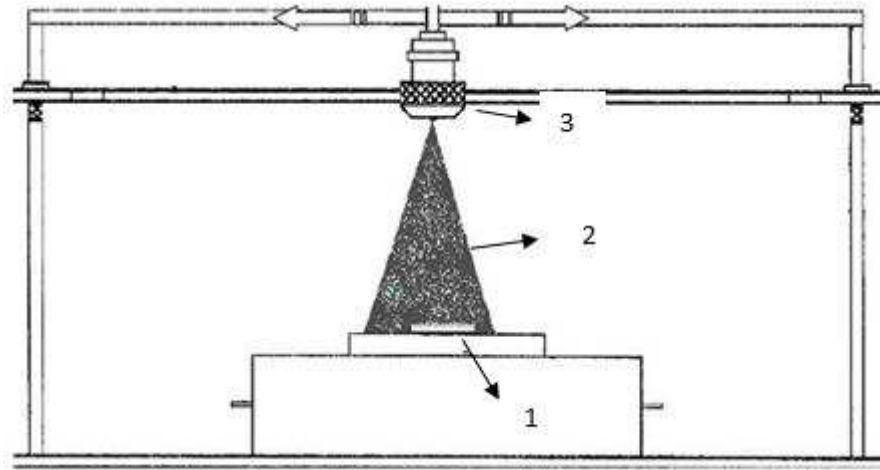
Para realização da dopagem, 0,75 gramas de fluoreto de amônio foram dissolvidos em 10 ml de água destilada e adicionada à 25 ml de solução de cloreto de estanho, o recipiente foi fechado com papel filme e submetido a aquecimento a uma temperatura de 90° C, sob agitação constante até clareamento da solução (a solução apresenta uma coloração amarelada), este tempo foi de aproximadamente 15 minutos.

#### **4.5 Deposição das soluções de cloreto de estanho**

Testes para determinação da temperatura de pré-aquecimento do substrato de vidro, para posterior deposição da solução de cloreto de estanho foram realizados. O método adotado para deposição foi a técnica spray de pirólise, esta técnica consiste na aplicação uma solução de cloreto de estanho sobre um substrato de vidro pré-aquecido fazendo uso de um borrifador (“spray”) Figura 11. A formação do óxido ocorre de acordo com a Equação 16.



**Figura 11** - Esquema da técnica de deposição spray de pirólise.



Fonte: RODRIGUES et al, 2008.

Na Figura 11, o número um representa a porta substrato com o substrato sobre ele, o número dois a solução aquosa aspergida sobre o substrato pré-aquecido e o número três o sistema gerador de spray. A transcrição detalhada da preparação do filme fino de  $\text{SnO}_2$  através da técnica mencionada é dada a seguir.

### ***Preparação dos substratos de vidro***

Os substratos utilizados são lâminas para microscopia com 1 mm de espessura e dimensões 25,4 x 76,2 mm.

A preparação dos substratos de vidro foi realizada fazendo uma limpeza nos mesmos. A limpeza foi realizada com água, detergente, água deionizada e álcool, após limpeza os substratos foram secos em estufa e guardados em dissecador até o momento do início do processo de deposição.

### **Preparação do gerador de “spray”**

O gerador de “spray” pode ser feito de vidro, análogo àqueles de aerosol para perfumes ou pode-se ainda utilizar um simples borrifador de plástico que foi o utilizado na presente pesquisa.

### **Preparação do filme transparente de SnO<sub>2</sub>**

A solução química utilizada foi a solução aquosa ácida obtida ao submeter a liga de solda ao processo hidrometalúrgico, esta solução contém cloreto de estanho IV (SnCl<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F) e água.

Para a preparação do filme fino de SnO<sub>2</sub> e execução da técnica spray de pirólise necessita-se manter uma mufla à uma temperatura de 475°C e próximo a mesma uma estufa pré-aquecida a 100 °C, assim como mostrado na Figura 12. Faz-se necessário ainda a utilização de um suporte para as lâminas de vidro resistente à temperatura de 500 °C, no presente trabalho o suporte utilizado foi uma cerâmica, figura 13.

**Figura 12** - Posicionamento da mufla e capela para execução dos procedimentos.



Fonte: Próprio autor

**Figura 13** - Substrato de vidro sobre o suporte de cerâmica.



Fonte: Próprio autor

Para preparo do filme transparente uma lâmina de vidro foi colocada no suporte e aquecida durante 5 minutos na estufa à 100 °C, em seguida o conjunto foi transferido para o forno a 475 °C e aquecido por 15 minutos. Com o auxílio de uma pinça metálica retirou-se o conjunto (suporte/placa de vidro) do forno deixando-o na posição horizontal e, imediatamente foi borrifada a solução precursora por 3 segundos a uma distância de 10 centímetros, recolocando o conjunto no forno a 475 °C durante 5 minutos.

Foram necessários ciclos de operação, desta forma, o procedimento supracitado foi repetido até que 50 ml da solução precursora fossem gastos, em cada ciclo retirava-se do forno o substrato a  $T = 475^{\circ}\text{C}$ , aspergia-se a solução sobre o substrato aquecido, recolocava-se o substrato no forno e esperava-se 5 minutos para reiniciar o processo realizando desta forma novo ciclo. Ao final o vidro permanece à  $745^{\circ}\text{C}$  durante um período de aproximadamente 15 minutos para sinterização.

#### **4.4 Caracterização do eletrodo de SnO<sub>2</sub>:F**

As amostras de vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor (SnO<sub>2</sub>:F) foram usadas para estimar o valor de  $R_s$ . As medidas de resistência elétrica ( $R$ ) são feitas com multímetro digital UNI-T UT30B k.

A resistência de filme ( $R_s$ ) é estimada pelo método das Duas Pontas, a partir da mensuração de  $R$  e das dimensões do substrato que também correspondem às dimensões do filme. A medição de  $R$  é realizada à temperatura ambiente com as pontas provas do multímetro posicionadas a 2,6 cm de distância uma da outra. Foram realizadas várias medições ao longo de toda a área da amostra de vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor.

#### **4.6 Planejamento Experimental**

Foi adotado o planejamento fatorial 2k com adição três repetições no ponto central que é a média aritmética dos níveis nos fatores, em que,  $k$  representa o número de fatores e 2 o número de níveis. Os fatores adotados foram: Fator 1 – massa de solda; Fator 2 – Volume de solução para digestão.

A Tabela 4 apresenta os níveis correspondentes aos fatores, massa de solda e volume de solução para digestão. Para o fator 1, massa de solda, foram usados os níveis 20 e 50

gramas codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o fator dois, volume de solução digestora foi utilizado os níveis 200 e 400 ml, codificados em nível baixo (-) e alto (+) respectivamente. O experimento teve como objetivo avaliar o efeito entre a massa de solda e o volume de solução para digestão no processo de obtenção de solução de cloreto de estanho.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 5 apresenta a matriz de planejamento fatorial com adição de pontos centrais e representação codificada, assim como os valores reais.

**Tabela 4** - Fatores e Níveis dos Fatores.

Fatores	Nível baixo (-)	Nível Alto (+)	Ponto central
Massa de solda	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>35</b>
Volume de solução para digestão	200	400	300

Fonte: Próprio autor

**Tabela 5** - Matriz de Planejamento.

Tratamento	Fator 1 (massa de solda)	Fator 2 (solução de ataque)	Nível do fator 1	Nível do fator 2	Variável resposta
T01	-	-	20	200	Y1
T02	+	-	50	200	Y2
T03	-	+	20	400	Y3
T04	+	+	50	400	Y4
T05	0	0	35	300	Y5
T06	0	0	35	300	Y6
T07	0	0	35	300	Y7

Fonte: Próprio autor.

O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Dessa forma, para o fator porcentagem a massa de solda, o ponto central adotado foi 35. Para o fator volume de solução digestora, o ponto central utilizado foi 300 ml. Os pontos centrais são codificados como 0 (zero).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização da solda

Na Tabela 6 estão disponíveis os resultados obtidos para a densidade da liga de solda utilizando o método para determinação de densidade de sólidos irregulares. De acordo com os dados, a densidade da liga de solda é aproximadamente  $7,8065 \pm 0,018 \text{ g/cm}^3$ . Comparando o valor de densidade obtido com o fornecido pelo fabricante ( $\rho = 8,40 \text{ g/cm}^3$ ) obtêm-se um desvio absoluto (7,06%). Para a determinação do teor dos componentes presentes na liga de solda, foi utilizado o valor experimental.

**Tabela 6** - Dados obtidos para o cálculo da densidade da liga de solda.

Experimento	$m_s$ (g)	$V_i$ (mL)	$V_f$ (mL)	$\Delta V$ (mL)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{média}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$	$\delta$	E
1	<b>11,5674</b>	15	16,5	1,5	7,7119				
2	<b>11,8519</b>	15	16,5	1,5	7,9013	7,8065	0,018	0,13	0,0706
3	<b>23,4191</b>	15	18	3	7,8064				

Legenda:  $m_s$ -massa de solda;  $V_i$ - Volume inicial;  $V_f$ - Volume final;  $\Delta V$ - variação de volume;  $\rho_s$ - peso específico;  $\rho_{\text{média}}$ - peso específico médio;  $\sigma$ : variância;  $\delta$  – desvio padrão;  $\varepsilon$ - erro absoluto.

Fonte: Próprio autor.

A partir da densidade experimental da liga, sendo a densidade do estanho metálico ( $(\rho_e) = 7,298 \text{ g/cm}^3$ ), e do chumbo metálico ( $(\rho_c) = 11,34 \text{ g/cm}^3$ ), foi possível determinar as massas de estanho e chumbo presente na liga de solda.

Na Tabela 7 encontram-se os valores de massa e teor percentual de estanho e chumbo encontradas na liga de solda com relação as informações dos teores de 60 e 40 % disponíveis pelo fabricante.

**Tabela 7** - Porcentagem de estanho e chumbo na liga de solda.

Componente	Massa (g)	Porcentagem (%)	E
Estanho	0,8458	84,58	24,58%
Chumbo	0,1542	15,42	24,58%

Legenda:  $\varepsilon$  – erro absoluto

Fonte: Próprio autor.

O erro absoluto foi 24,58%, tais valores são consequência dos cálculos realizados com dados de densidades obtidos já com possíveis erros de procedimento, propagando desta forma o erro experimental, devido à alta margem de erro, realizou-se também o cálculo da densidade da liga de solda através de dados fornecidos pelo fabricante e considerando a mesma como um cilindro, realizando para isto o cálculo do volume da liga de solda (volume de um cilindro) e considerando a parte preenchida em seu interior por ar no diâmetro da solda.

Sabendo que o diâmetro da liga de solda é 1mm que corresponde à 0,10 cm e que a mesma apresenta uma parte oca, denominada teor de fluxo de 2,2%:

$$D = 1 \text{ mm} - 2,2\% (D_{\text{ext}}) \quad (17)$$

$$D = 0,978 \text{ mm} \rightarrow 0,0978 \text{ cm} \quad (18)$$

Logo, o diâmetro levando em consideração o teor de fluxo é 0,0978 cm. Partindo do valor de diâmetro encontrado, o volume da liga de solda e a sua densidade foram determinados, estes valores encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8 - Resultados dos cálculos de densidade.**

Teste	$m_s$ (g)	$h_i$ (mL)	$V_i$ (mL)	$\rho_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{média}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma$	$\delta$	E
1	<b>0,9607</b>	15,3	0,1149	8,3585				
2	<b>0,9901</b>	14,9	0,1119	8,8456	8,4021	0,179297	0,423434	0,021%
3	<b>0,9017</b>	15	0,1127	8,0021				

Legenda:  $m_s$ -massa de solda;  $V_i$ -Volume; $h_i$ - altura;  $\rho_s$ - peso específico;  $\rho_{\text{média}}$ - peso específico médio;  $\sigma$ : variância;  $\delta$  – desvio padrão;  $\varepsilon$ - erro absoluto.

Fonte: Próprio autor.

A densidade da liga de solda foi de  $8,4021 \pm 0,423434$  g/cm, valor bem próximo ao valor fornecido pelo fabricante. O erro absoluto foi de 0,021%.

A porcentagem de estanho e chumbo na liga de solda calculadas se encontram se na Tabela 9. A quantidade de chumbo e estanho presentes na liga de solda foram 72,68% e 27,32% respectivamente, com um erro absoluto de 12,68% com relação as informações dos teores de 60 e 40 % disponíveis pelo fabricante.

**Tabela 9** - Porcentagem de estanho e chumbo na liga de solda.

Componente	Massa (g)	Porcentagem (%)	$\varepsilon$ (%)
Estanho	0,7268	72,68	12,68
Chumbo	0,2732	27,32	12,68

Legenda:  $\varepsilon$  – erro absoluto

Fonte: Próprio autor.

## 5.2 Testes Preliminares

### 5.2.1 Obtenção da solução de cloreto de estanho.

Os testes realizados para determinação da metodologia de obtenção de cloreto de estanho são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Testes para obter SnCl<sub>4</sub>.

Teste	Solução de Ataque		Massa de Solda (g)	Temperatura (°C)	Tempo de agitação (horas)
	HCl (mL)	HNO <sub>3</sub> (mL)			
1	150	9	1,55	70 à 90	2 à 3
2	200	6	30	70 à 90	2 à 3
3	5	5	10	70 à 90	3
4	200	6	30	70 à 90	Aproximadamente 24 horas
5	300	9	30	70 à 90	Aproximadamente 24 horas

Fonte: Próprio autor.

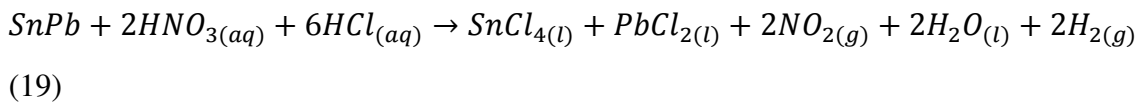
Nos testes, a quantidade de ácido clorídrico e ácido nítrico que compõe a água régia, o tempo de aquecimento e agitação, assim como as alterações realizadas nos mesmos de um teste para outro, foram determinados com base nos trabalhos desenvolvidos por Menezes et. al (2005), Buzin et. al (2013) e Martins (2013), além disto se baseou também em observações feitas ao executar os procedimentos, procurando assim otimizá-lo.

O método difusão fracionada também foi utilizado nos testes preliminares para separar o chumbo do estanho presente na liga de solda com a finalidade de utilizar o estanho obtido ao final do processo de separação para obter cloreto de estanho ao fazê-lo reagir com ácido clorídrico. Entretanto o resultado final não alcançou seu objetivo, uma vez que ao utilizar a solução preparada para deposição no substrato de vidro, o mesmo não apresentou



condutividade ou resistência elétrica, possivelmente a concentração de estanho pode ter sido significativamente baixa e pode ter ocorrido contaminação com o chumbo durante a separação dos metais no processo.

O resultado obtido no teste 1, mostrou-se insatisfatório uma vez que não foi possível digerir completamente o material. Neste teste a digestão da solda foi completa e foi possível a obtenção da solução de cloreto de estanho, entretanto ao utilizar a solução obtida para produção de vidro condutor a mesma mostrou-se ineficaz uma vez que o vidro não apresentou nenhuma condutividade. Isto possivelmente ocorreu em consequência da baixa concentração de cloreto de estanho obtida na solução final, que além de cloreto de estanho é composta por água como mostra a Equação 19, sendo a quantidade de solda muito pequena em relação à quantidade de solução digestora, provavelmente a solução final apresenta maior quantidade de água do que de cloreto de estanho, sendo inapropriada na produção de vidros condutores.



Pretendendo elevar a concentração de cloreto de estanho, aumentou-se a quantidade de liga de solda, testes 2 e 3, as composições de solução digestora também foram alteradas. Nestes testes ao término do período de três horas a solda não foi digerida, conseqüentemente, os testes 2 e 3 foram descartados para serem utilizados nos procedimentos do presente trabalho. Possivelmente o tempo de aquecimento e agitação não foi suficiente, além disto, notou-se que para casos em que a massa de solda fosse maior, a mesma precisava ser fracionada em pedaços menores do que 2 à 3 centímetros para ajudar na digestão da mesma.

Diante dos resultados dos testes 2 e 3, realizou-se testes aumentando o tempo de agitação e aquecimento, testes 4 e 5, além disto a liga de solda em pedaços bem menores que 3 cm. Em ambos os testes a solda foi parcialmente digerida, porém foi possível obter uma solução final de cloreto de estanho. Ao realizar a deposição nos substratos de vidro com as soluções obtidas nos testes 4 e 5, verificou-se que apenas o teste 5 apresentou um resultado que condiz com o objetivo final da pesquisa, possivelmente devido à uma maior quantidade de solução de ataque na digestão de 30 gramas de solda, a solução 5 apresentou maior concentração de cloreto de estanho em relação à solução obtida no teste 4, o que proporcionou uma resistência elétrica e condutividade ao substrato de vidro, ao contrário da solução obtida no teste 4.

Uma maior quantidade de solução de ataque poderia digerir totalmente a liga de solda nos testes cinco e seis, porém isso alteraria a concentração e cloreto de estanho na solução final o que não seria interessante no caso do teste seis que se mostrou eficaz. Baseado nos testes preliminares, a solução de ataque, quantidade de massa, temperatura e tempo de agitação utilizados na metodologia para digestão da solda e obtenção da solução de cloreto de estanho foi a do teste seis, ou seja: massa: 30 gramas, Solução de ataque: 300 ml de HCl, 9 ml de HNO<sub>3</sub>, temperatura de aquecimento 70 à 90° C e, tempo de aquecimento e agitação: aproximadamente 24 horas.

Uma observação relevante é que durante observações realizadas no desenvolver dos testes pode-se notar que a digestão da liga de solda era mais rápida em concentrações de HCl mais elevadas, que pode ser explicada pela atividade ácida do mesmo ser maior com o aumento da concentração.

### 5.2.2 Dopagem da solução com flúor

A Tabela 11 apresenta os testes realizados para dopagem da solução de cloreto de estanho obtida e as variações das quantidades de fluoreto de amônio, cloreto de estanho e período de agitação e aquecimento.

**Tabela 11** - Testes para dopagem das soluções de cloreto de estanho.

Teste	H <sub>2</sub> O (ml)	Fluoreto de amônio (g)	Cloreto de estanho	Aquecimento	Tempo
1	-	0,07	25 ml	-	-
2	Quantidade suficiente para dissolver	1,65	2,78 ml + 5 ml de HCl	90° C	3 horas
3	10 ml	0,75	25 ml	90° C	15 min
4	10 ml	0,85	25 ml	90° C	15 min
5	10 ml	1	25 ml	90° C	15 min

Fonte: Próprio autor.

Dos testes realizados o que apresentou resultados aceitáveis no tocante à produção de vidros condutores foi o teste 3, ou seja, 10 ml de água, 0,75 gramas de Fluoreto de amônio, 25 ml de Cloreto de estanho e a dopagem ocorre à uma temperatura de 90°C com agitação constante durante um período de 15 minutos.

No teste 1, a solução obtida não apresentou homogeneidade, na mesma foi possível observar o fluoreto de amônio sobrenadando a solução de cloreto de estanho, possivelmente isso ocorreu pelo fato do fluoreto de amônio ter sido adicionado diretamente a solução de cloreto de estanho sem agitação, dissolução ou aquecimento, assim o processo de dopagem pode não ter sido completado ou nem mesmo ter ocorrido uma dopagem parcial.

No teste dois, ácido clorídrico foi adicionado à solução de cloreto de estanho, isto diminui a concentração de cloreto de estanho, além disto, a quantidade de fluoreto de amônio pode ter sido superior à quantidade necessária, o que pode ter afetado o resultado final, tomando-o ineficaz. Os testes 4 e 5 provavelmente mostraram-se ineficazes devido a razão fluoreto de amônio/Cloreto de estanho está superior ou inferior à necessária para a realização da deposição.

### 5.2.3 Deposição

A Tabela 12 apresenta os testes realizados referentes às temperaturas testadas para o pré-aquecimento dos substratos de vidro.

**Tabela 12** - Testes: deposição.

Testes	Temperatura (°C)
1	600
2	550
3	500
4	490
5	475

Fonte: Próprio autor

Uma variação na temperatura pode ter ocorrido no substrato durante a realização dos testes devido ao substrato está sendo retirado e colocado na mufla, durante ciclos de aplicação, porém estas variações foram mínimas não afetando o resultado final.

Nos testes 1, 2 e 3, ao aspergir as soluções no substrato aquecido (600°, 550° e 500° respectivamente), o vidro rompia, raramente isto não ocorria. Foi observado que passando de 490° o substrato de vidro não suportou o procedimento, o que condiz com Lima (2013) que menciona que temperaturas ótimas para produção de vidros condutores estão entre 250°C e

450°C e que, além disto, em temperaturas muito superiores, a reação entre os vapores pode ocorrer antes mesmo que eles atinjam o substrato, sendo assim formando filmes quebradiços.

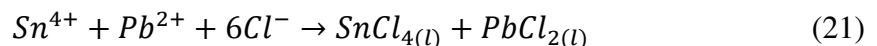
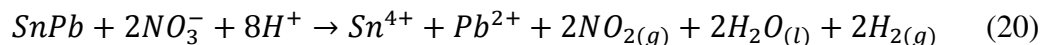
Ao realizar os testes 4 e 5 obteve-se sucesso, porém optou-se por utilizar a temperatura de 475° devido a variação de temperatura para mais ou para menos durante a execução do procedimento, desta forma a temperatura foi aproximadamente 475 °C, uma vez que a mesma pode variar quando está dentro da mufla para mais ou para menos quando retirada para aspersão.

Não foram realizados testes com temperaturas de deposição inferiores, pois segundo Lima (2013) em temperaturas inferiores o substrato absorve calor mais do que reemite, sendo assim ocorre aumento da temperatura do substrato durante a deposição, além disto em temperaturas inferiores a reação de decomposição térmica é ineficiente, pois o óxido produzido é pouco transparente e pouco condutor.

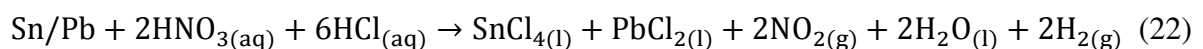
### 5.3 Obtenção de solução de cloreto de estanho.

A mistura dos ácidos que constituem a água régia gera uma reação que tem como produtos compostos voláteis, conforme estes compostos vão evaporando a água régia vai perdendo seu poder oxidante. Desta forma torna-se importante fechar o recipiente com papel filme durante o processo para evitar perdas para atmosfera.

As equações 20 e 21 demonstram o mecanismo da reação que ocorre durante a realização do processo hidrometalurgico para obter a solução de cloreto de estanho.



A liberação de óxido de nítrico (NO<sub>2</sub>) favorece a reação direta. As etapas da reação podem ser simplificadas e a reação pode ser escrita como:



Ao realizar o processo hidrometalurgico na liga de solda os produtos obtidos são PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>, observa-se que a solução líquida obtida contém cloreto de estanho IV (produto de interesse) e água. Durante o processo de separação do estanho do

chumbo foi possível verificar que a liga de solda foi parcialmente digerida, possivelmente devido ao seu fracionamento não ter sido mínimo possível para favorecer e auxiliar a digestão.

Inicialmente a solda foi fracionada em pedaços de 3 a 4 centímetros, durante a execução do procedimento observou-se que quanto mais fracionada a liga de solda, mais fácil era sua digestão, sendo assim a liga de solda foi cortada em pedaços menores possíveis, entretanto não conseguiu-se total digestão da solda, possivelmente a quantidade de água régia utilizada para ataque ácido foi inferior à quantidade necessária para digestão completa da liga, porém o aumento da solução precursora poderia causar uma diminuição na concentração final de cloreto de estanho na solução final obtida.

Após banho de gelo e precipitação dos cristais de cloreto de chumbo, foi possível a separação dos metais e obtenção da solução de cloreto de estanho, os reagentes não dissolvidos (solda não digerida) foram descartados e o sobrenadante guardado para ser aspergido sobre o vidro aquecido.

#### 5.4 Dopagem

Obteve-se uma solução homogênea, porém verificou-se que quando esta solução passava por um período de descanso de pelo menos um dia, depositava-se no fundo do recipiente alguns resquícios de fluoreto de amônio sendo necessária nova homogeneização por meio de agitação e aquecimento.

#### 5.5 Deposição e desenvolvimento dos filmes finos

A Tabela 13 mostra os testes preliminares realizados e a quantidade de aplicações, usando uma solução aquosa ácida (solução precursora) com volume de 50 ml.

**Tabela 13 - Ciclos de aplicação.**

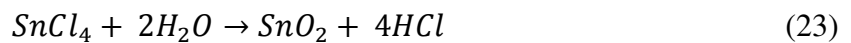
<b>Ciclo</b>	<b>Aplicações</b>
<b>1</b>	1
<b>2</b>	1
<b>3</b>	3
<b>4</b>	3
<b>5</b>	3
<b>6</b>	6
<b>7</b>	6

8

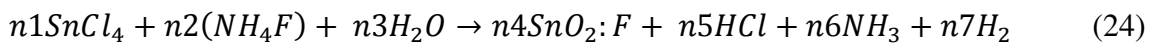
6

Fonte: Próprio autor.

A limpeza realizada no substrato foi primordial durante o processo, pois eliminou contaminações que podem interferir na difusão da solução sobre o substrato durante a deposição da solução precursora. O desenvolvimento da camada de SnO<sub>2</sub> no substrato de vidro através da técnica spray de pirólise ocorre segundo a reação química expressa na equação 23:



A Equação 24 expressa o desenvolvimento do filme SnO<sub>2</sub> dopado.



Onde  $n_i$  são os números de mols de cada espécie química que torna a equação estequiometricamente balanceada.

Após deposição e formação do filme de SnO<sub>2</sub>, os vidros foram deixados em repouso por um período de 24 horas. Alguns vidros apresentaram um precipitado sob sua superfície, segundo Lima (2013) isto é consequência de quando as gotículas são bem pequenas elas vaporizam bem acima do substrato, desta forma estas moléculas se condensam na forma de microcristalinos o que leva a um precipitado de pó sobre o substrato.

Inicialmente as amostras de vidro condutor apresentaram resistência média de filme (Rs) de 8 KΩ. Os experimentos foram realizados novamente com a solução precursora passando um período de descanso de 15 dias e obteve-se um novo valor de resistência média (Rs) de 0,4 à 3 KΩ. A resistência é expressa em intervalo devido as aplicações manuais, o que dificulta uma deposição homogênea, assim na superfície do substrato existe maior deposição em determinadas zonas resultando em menor resistência de filme nas mesmas. As medidas de resistências podem apresentar erros em consequência de nas medidas de resistência elétrica o aparelho além de mensurar a resistência do material mensura a resistências de contato e difusão da corrente entre os terminais com superfície do material.

Testes e pesquisas para aperfeiçoar a condutividade do produto final, vidro condutor deverão ser realizados, assim como a investigação de demais características do vidro condutor, pois além de uma resistência elétrica baixa, esses vidros devem apresentar

transmitância na região visível e a presença de poros na superfície. Estes testes compreendem verificar novas composições de água régia e quantidade de massa de solda na obtenção da solução, concentração de cloreto de estanho na solução final a fim de estabelecer uma relação cloreto de estanho/fluoreto de amônio ideal para uma baixa resistividade e técnicas de deposição.

Uma vez que a dopagem auxilia a diminuição da resistência elétrica, seria interessante uma investigação minuciosa a fim de verificar como a variação da concentração de fluoreto de amônio durante a dopagem ajudaria na condutividade do material e na medida da resistência elétrica, possivelmente uma maior quantidade deste elemento diminuiria a resistividade. É necessário ainda realizar investigação a respeito do processo no que se refere à, número de aplicações, distância do spray substrato, inclinação do suporte dentre outras variáveis do processo que podem otimizar a deposição dos filmes.

## 5.6 Planejamento experimental

Um dos fatores a se investigar seria a concentração final de cloreto de estanho na solução obtida, assim o planejamento experimental teve intenção de verificar como as quantidades de liga de solda para digerir e composição de água régia altera a resistência dos vidros condutores fabricados.

A Tabela 14, representa a matriz experimental do planejamento fatorial com 3 repetições no ponto central com os valores codificados, reais e resposta, onde as respostas são as resistências alcançadas ao se depositar as soluções nos substratos de vidro.

**Tabela 14** - Matriz experimental com valores da variável resposta.

Experimento	Fator 1 (Massa de Solda)	Fator 2 (Volume de HCl na solução)	Nível do fator 1 (g)	Nível do fator 2 (mL)	Variável resposta Resistência (K $\Omega$ )
01	-	-	20	200	-
02	+	-	50	200	Solda não foi digerida
03	-	+	20	400	-
04	+	+	50	400	-
05	0	0	35	300	7-8
06	0	0	35	300	7,5-8
07	0	0	35	300	7-8

Fonte: Próprio autor.

Diante dos resultados, verifica-se que apenas o ponto central forneceu uma variável resposta, quanto aos demais experimentos da matriz de planejamento, os mesmos não apresentaram valores de resistência elétrica. No experimento dois não foi possível a digestão da solda, o que possivelmente ocorreu devido à pouca quantidade de solução de ataque para uma maior quantidade de solda, uma vez que os fatores são fator maior para massa e quantidade menor para volume de solução de ataque.

No experimento um, possivelmente a digestão da solda foi pouca devido à pouca solução de ataque ou a pequena quantidade de massa ocasionando uma baixa concentração de cloreto de estanho. No experimento três, tem-se uma grande quantidade de solução de ataque em relação à quantidade de solda, o que torna a concentração final de cloreto de estanho pequena e ineficaz, já no experimento 4, a quantidade de solda foi muito superior a quantidade de solução, que possivelmente não conseguiu digerir uma quantidade significativa de solda para uma boa concentração de cloreto de estanho na solução final.

Nos pontos centrais, observa-se que a variável resposta é bem próxima ao teste realizado na metodologia para obtenção da solução de cloreto de estanho, isso devido as proporções serem próximas às proporções do experimento principal. A partir da matriz do planejamento experimental realizado, durante o desenvolvimento dos experimentos notou-se que em maiores quantidades de massa, a digestão da liga de solda é menor e mais demorada, por outro lado, quando a solução de ataque é muito maior, digere-se maior quantidade de liga de solda, porém possivelmente a concentração final de cloreto de estanho na solução final é menor.



## 6 CONCLUSÕES

Foi possível definir uma metodologia para obtenção e uma solução de cloreto de estanho, dopagem e deposição de filmes finos em substratos de vidros a partir do estanho presente na liga de solda, realizando para isto testes preliminares baseando-se em metodologias predefinidas.

Na realização dos testes preliminares, observou-se que o fracionamento mínimo da liga de solda favorece sua dissolução, observou-se ainda a importância da investigação da razão: solução de ataque/massa de solda para alcançar uma concentração final de cloreto e otimizar as características dos filmes finos formados a partir das mesmas. Verificou-se ainda que o processo de aquecimento e agitação auxiliam na homogeneização e dopagem da solução e que em temperaturas superiores à 490° C para realização da deposição da solução os substratos de vidros quebram ou se deformam.

Pode-se confirmar que o tratamento ácido propiciou separação de metais e na obtenção da solução de cloreto de estanho, visto que essa solução de ataque conseguiu digerir a liga de solda e proporcionou uma solução líquida composta por cloreto de estanho VI e água. No entanto a obtenção de uma solução de cloreto de estanho partindo do estanho obtido a partir da separação fracionada não produziu filmes condutores.

A solução de cloreto de estanho gerada pelo processo hidrometalúrgico na liga de solda possibilitou a deposição de uma camada condutora em vidro. A resistência obtida com filme condutor com essa metodologia foi de 0,4 a 3 K $\Omega$ . Apesar de estar acima da faixa dos vidros condutores comerciais que é de 4 a 8  $\Omega$ , a técnica pode ser melhorada.

Vale salientar a importância da obtenção da solução de cloreto de estanho, uma vez que a obtenção do mesmo a partir da solda comercial minimiza significativamente o custo de produção dos filmes finos, tornando o processo reciclável, pois a partir deste procedimento pode-se aproveitar do estanho proveniente da solda presente em lixos eletrônicos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J.P.G; **Requisitos para a Certificação PV**. 92f. Dissertação (Mestrado), Engenharia Electrotécnica e de Computadores, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.

AGNALDO, J.S; BASTOS, J.B.V; CRESSONI, J.C; VISWANATHAN, G.M. **Células solares de TiO<sub>2</sub> sensibilizado por corante**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, (2006).

BARBOSA, D.R.M.; AMARAL; R.C; ZANONI, K.P.S; IHA, N.Y.M. **Tecnologia sustentável: extratos naturais para geração de energia**. 22º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica da USP, SIICUSP. 2014.

BRASIL. **Departamento Nacional de Produção Mineral**. Anuário Mineral. Brasília: DNPM, 1994

BRITO, M. C., SERRA, J. M., **Células solares para a produção de energia elétrica**. Quantum número 1 - Revista do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal. 2005.

BUZIN, P.J.W.K.1, HECK, N.C.2, TUBINO, R.M.C. **Recuperação Dos Metais E Separação da Liga De Solda Sn-Pb De Resíduos De Fabricação De Placas De Circuito Impresso Utilizando Sistemas Termodinâmicos Autorreagentes**. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphereon Mineral Technology, Goiânia, 2013.

CHUNG, I; LEE. B, HE. J, CHANG, R.P.H; KANATZIDIS, M.G. **All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency**. NATURE. 24 de Maio de 2012.

COUTINHO, F.S; SANTOS, G.O; JUNIOR, O.M; MODESTO, T.F; **eletrodos opticamente transparentes para a produção de fotocélulas**. III encontro científico e simpósio de educação Unisalesiano, outubro de 2011

CÂMARA, C.F; **Sistemas Fotovoltaicos Conectados À Rede Elétrica**. 67f. Monografia (Obtenção do título de especialista) – Departamento de Engenharia. Universidade Federal de Lavras, 2011.

ERENO, D. **Novas células solares de baixo custo reproduzem processo vegetal de transformação da luz solar**. pesquisa FAPESP fevereiro de 2009.

FERNANDES; J. A.S. **Análise Comparativa dos Processos CBD e CSS de Crescimento de Filmes Finos de CdS para Fabricação de Células Solares de CdS/CdTe**.164f. Tese (Doutorado) Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2009.

FREITAS. F.E; **Célula Solar De SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Preparada Por “Spray” – Pirólise Ativada Com Corante Orgânico**.106f. Dissertação (Mestrado) Ciência dos Materiais. São Paulo. 2006.

FILHO, I.M.S; **Produção de filmes finos de SnO<sub>2</sub> pelo método de spray pirólise utilizando um forno à gás natural com combustão de filtração**. 62f. Dissertação (mestrado) -

Universidade Federal do Ceará. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2012.

GHENSEV, A. **Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas**. 154f. Monografia. Curso de Pós-graduação Latu Sensu em Fontes Alternativas de Energia. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais. 2006.

GRÄTZEL, M., O'REGAN, B. "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.

HECKTHEUER, L.A; **Análise de Associações De Módulos Fotovoltaicos; Teses de Doutorado**; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, 2001.

HALME, J., VAHERMAA, P., MIETTUNEN, K., & LUND, P; **Device physics of dye solar cells**. *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 22(35), E210–34, 2010.

HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L, KLOO L, PETTERSSON H. **Dye-sensitized solar cells**. *Chemical Reviews*. 6595–6663, 2010.

JIAO, Y; ZHANG, F; MENG, S; **Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Design, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices**. 2011.

KAZMERSKI, L. L., **Solar photovoltaics R&D at the tipping point: a 2005 technology overview**. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, 105-135. 2006.

LUQUE, A; HEGEDUS, S. **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**, Segunda Edição, ISBN 0-471-49196-9. 2002.

LIMA, F.M; **Deposição de dióxido de estanho-flúor (SnO<sub>2</sub> :F) em substrato transparente para uso em células fotoeletroquímicas**. 76 f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

LIMA, J.M.G; **Perfil de mineração do estanho**. Relatório técnico 27, Ministério de Minas e Energia MME, 2009.

MAGALHÃES, E.C.S; **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**. 89f. Dissertação (mestrado). Programa De Pós-Graduação em Física. Instituto de Física. Universidade Federal da Bahia, Salvador, fevereiro de 2006

MARSHALL, C. P. E FAIRBRIDGE, R. W. EDS (1999). **Encyclopedia of Geochemistry**. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

MORAES, F.H.S. **Recuperação de metais a partir do processo mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impressos de celulares obsoletos**. Tese (Doutorado). 120f. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2011.

MENEZES, W; HELENA, R.D.S; SEFERIN, M. **Recuperação de chumbo e estanho de uma liga em meio ácido**. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). 2008.

MARTINS, A.D; SILVA, A.N; BRAGA, C.S.S; FRANCO, C.C; SALES, D.A; REZENDE, G.C; DUARTE, P.R; GOMES, O; TAVARES, S.G. **Otimização De Células Fotovoltaicas Orgânicas**. e-xacta, Belo Horizonte, v. 6, n. 2, p. 79-92. 2013.

MELO, T. F;. **Obtenção de uma célula solar fotovoltaica baseada em CdS e TiO<sub>2</sub> fotossensibilizada com corante em substrato de vidro com camada condutora / Tede**. 97 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2014.

MEDEIROS, N.M. – **Caracterização e separação física de placas de circuito impresso de computadores obsoletos**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2015

MENEZES, W.; Santa Helena, R. D. de.; Seferin, M. **Recuperação de chumbo e estanho de uma liga em meio ácido**. 31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.

NASCIMENTO, C.A. Princípio de Funcionamento da Célula Fotovoltaica. 21f. Monografia (especialização). Pós-Graduação *Lato-Sensu* em Fontes alternativas de energia,. Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, 2004

NETO, E. A. C. **A Solda Estanho-Chumbo: Aplicações na Eletrônica**. Universidade Federal do Paraná, 2014

OLIVEIRA, R.A.M.S; **Desenvolvimento e otimização de células solares de filme fino de junção dupla (tandem) com silício amorfo e silício nanocristalino**. 69f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis).Universidade Nova de Lisboa.2013

PETTER, P. M. H, **Avaliação da eficiência de lixiviação de metais preciosos das placas de circuito impresso com utilização de lixiviantes alternativos ao cianeto**. 91f. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012

PENA, A.L. **Dióxido de titânio para aplicação em células Solares**. 34f. Monografia (Grau acadêmico Bacharelado). Curso de Química. Universidade Federal de São João del-Rei. São João del-Rei – 2015

REDDY K.G;DEEPAK, T. G; ANJUSREE, G. S;THOMAS,S;V ADUKUMPULLY, SUBRAMANIAN, ;K. R. V; NAIR, S.V;NAIR. S. **On global energy scenario, dye-sensitized solarcells and the promise of nanotechnology 2014**.

RODRIGUES, A.F.S; **Estanho, Balanço Mineral Brasileiro 2001**.

RODRIGUES, C.H.M.I; TONIATO, M.I; PAES JR, H.R.I. **Deposição de filmes de ZEI 8% em mol por sistema de spray pirólise Modificado**. Revista Matéria, v. 13, n. 3, pp. 533 – 541, 2008.

RODRIGUES, S.M.M.B; **Desenvolvimento de Novos Produtos em Estanho INEGI. Relatório do Projeto Final / Dissertação do MIEM.** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica. 2009

SANTOS, T.N; **Crescimento De Filmes Finos De SnO<sub>2</sub> E SnO<sub>2</sub>:F Por Pirólise De Spray E Caracterização Para Aplicação Em Células Fotovoltaicas.** 117f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Da Bahia. Programa De Pós-Graduação Em Física. 2015

SILVA, F. A. L. *Estanho. Prova de aptidão pedagógica e capacidade científica, UTAD, Vila Real.* 58. 1988.

SANTOS, E. R. **Estudo de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes.** 238f. Tese (doutorado). Engenharia Elétrica. Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

SEQUEIRA, S.I.H; **Células Solares Sensibilizadas Por Novos Corantes Derivados De Cumarinas, 2012. 78f. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Da Energia E Do Ambiente).** Universidade De Lisboa Faculdade De Ciências Departamento De Engenharia Geográfica, Geofísica E Energia, 2012.

SILVEIRA, C.S.L; **O Interesse Do Tungsténio (W) E Estanho (Sn) a Mina Da Panasqueira. Dissertação (Mestrado Em Matemática E Ciências Da Natureza Para O Ensino).** 183f, Universidade De Trás-Os-Montes E Alto Douro, Vila Real, 2008.

SANTOS, M.A.D1; SOUZA , E.C.F; ANDRADE, A.V.C; BORGES, C.P.F; ANTUNES, S.R.M; ANTUNES, A.C. **Filmes finos nanoestruturados de dióxido de estanho obtidos pelo método dos precursores poliméricos.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 2, p. 243-254, jul./dez. 2012

SONAI, GG; JÚNIOR, A.M; NUNES, J.H.B; JÚNIOR, J.D.M; NOGUEIRA, A.F. **Células Solares Sensibilizadas Por Corantes Naturais: Um Experimento Introdutório Sobre Energia Renovável Para Alunos de Graduação.** *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 10, 1357-1365, 2015

SAMPAIO, S.G. **Estudo e Caracterização De Novos Corantes Naturais Para Aplicação Em Células Solares Sensibilizadas.** 96f - Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Do Ceará. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica, fortaleza, 2014.

VALLÊRA, A. M.; BRITO, M. C. **Meio Século De História Fotovoltaica.** *Gazeta Da Física*, V. 29, Jan. 2006. , 2008.

WU, M; LIN,X; WANG, T; QIU, J; MA, T. **Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes.** The Royal Society of Chemistry, 2011.