

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Instituto de Ciências e Engenharia - Campus de Itapeva

ARTHUR VIEIRA FREITAS

**POLÍMEROS AUTORREGENERATIVOS PARA APLICAÇÃO EM
ENCAPSULAMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM PEROVSKITAS:
MODELAGEM COMPUTACIONAL**

ITAPEVA
2024



ARTHUR VIEIRA FREITAS

**POLÍMEROS AUTORREGENERATIVOS PARA APLICAÇÃO EM
ENCAPSULAMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM PEROVSKITAS:
MODELAGEM COMPUTACIONAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciências e Engenharia, Itapeva, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto

ITAPEVA

2024

F866p

Freitas, Arthur Vieira

Polímeros autorregenerativos para aplicação em encapsulamento de células solares baseadas em perovskitas : modelagem computacional / Arthur Vieira Freitas. -- Itapeva, 2024

27 f.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Produção) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciências e Engenharia, Itapeva

Orientador: Augusto Batagin Neto

1. Células solares. 2. Simulação (Computadores). 3. Reatividade (Química). 4. Ions metálicos. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa em questão possui potencial de impacto em diversos âmbitos da sociedade. Em termos científicos, o estudo aprofunda o conhecimento em áreas como ciência dos materiais, química e física, com foco em modelagem molecular, Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e reatividade de compostos. Tecnicamente, o desenvolvimento de polímeros autorregenerativos eficientes para o encapsulamento de células solares representa um avanço significativo na área de energia fotovoltaica. Isso pode levar ao aumento da durabilidade, sustentabilidade e aprimoramento das propriedades mecânicas desses dispositivos. As implicações sociais da pesquisa se concentram na promessa de tornar a energia solar mais acessível e confiável, promovendo a inclusão energética e a melhoria da qualidade de vida. A pesquisa se destaca pela inovação, explorando uma abordagem original para solucionar a questão da baixa estabilidade das células solares de perovskita, um dos principais desafios para sua comercialização em larga escala.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The research in question has potential for impact in various areas of society. In scientific terms, the study deepens knowledge in areas such as materials science, chemistry and physics, with a focus on molecular modeling, Density Functional Theory (DFT) and compound reactivity. Technologically, the development of efficient self-healing polymers for encapsulating solar cells represents a significant advance in the field of photovoltaics. This could lead to increased durability, sustainability and improved mechanical properties for these devices. The social implications of the research focus on the promise of making solar energy more accessible and reliable, promoting energy inclusion and improving quality of life. The research stands out for its innovation, exploring an original approach to solving the issue of the low stability of perovskite solar cells, one of the main challenges for their large-scale commercialization.

ARTHUR VIEIRA FREITAS

**POLÍMEROS AUTORREGENERATIVOS PARA APLICAÇÃO EM
ENCAPSULAMENTO DE CÉLULAS SOLARES BASEADAS EM
PEROVSKITAS: modelagem computacional**

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção, da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Câmpus de Itapeva.

BANCA EXAMINADORA



Orientador: Prof. Dr. Augusto Batagin Neto
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Câmpus de Itapeva.



2º Examinador: Prof. Dr. Daniel Zini Rossato
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Câmpus de Itapeva.



3º Examinador: Doutorando João Paulo Cachaneski Lopes
Universidade Estadual Paulista - UNESP - Câmpus de Itapeva.

Itapeva, 19/11/2024.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do programa Unesp de Iniciação Científica no Exterior, de acordo com o Edital PROPe 16/2022 - em parceria com a AREX.

Também houve apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (4/2022 - PIBIC).

Agradeço, em especial, ao Prof. Dr. Augusto Batagin Neto por todo apoio durante minha graduação, tanto como orientador, quanto como grande amigo.

Agradeço ao Prof. Dr. Didier Bégué, da Université de Pau et des Pays de l'Adour, por me receber e orientar durante meu período de intercâmbio e realização deste trabalho e, também, ao egresso Felipe Silva pelo suporte e parceria durante o período de realização das iniciações científicas.

"A possibilidade de realizarmos um sonho
é o que torna a vida interessante."
(Coelho, 1988, p. 23)

RESUMO

A crescente demanda por fontes sustentáveis e eficientes de geração de energia elétrica impulsiona o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos mais acessíveis e de alta eficiência. Nesse cenário, células solares baseadas em compostos híbridos orgânico-inorgânicos com estruturas de perovskita (PSC) do tipo AMX₃ destacam-se como materiais promissores. No entanto, a baixa estabilidade desses dispositivos e a presença de metais pesados tóxicos em sua composição são barreiras para sua comercialização e despertam interesse tecnológico e ambiental. Estudos recentes sugerem o uso de encapsulamentos com materiais autorregenerativos como solução para esses desafios, embora sejam necessários estudos sistematizados para otimização dos sistemas. Estudos teóricos apresentam-se como ferramentas essenciais no desenvolvimento de novos materiais e na compreensão dos mecanismos envolvidos. Neste trabalho, utilizou-se modelagem molecular baseada na teoria do funcional da densidade para avaliar a seletividade e eficiência de interação entre íons metálicos e unidades quelantes, visando identificar complexantes otimizados para captura e retenção de metais, além de favorecer a autorregeneração dos encapsulantes. Os resultados reforçam a importância de estudos de reatividade local na identificação de sistemas promissores, evidenciando que sistemas quelantes com grupos carboxila não hidrogenados são potenciais estabilizantes de íons Pb²⁺.

Palavras-chave: cálculo de estrutura eletrônica; células solares de perovskitas; teoria do funcional da densidade; design de materiais, polímeros autorregenerativos.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable and efficient sources of electric power generation drives the development of more affordable and high-efficiency photovoltaic devices. In this context, solar cells based on hybrid organic-inorganic compounds with perovskite structures (PSC) of the AMX_3 type stand out as promising materials. However, the low stability of these devices and the presence of highly toxic heavy metals in their structure pose barriers to commercialization and raise technological and environmental concerns. Recent studies suggest using encapsulations with self-regenerative materials as a solution to these challenges, although systematic studies are needed to optimize these systems. Theoretical studies are essential tools in the development of new materials and in understanding the underlying mechanisms. In this work, molecular modeling based on density functional theory was employed to assess the selectivity and interaction efficiency between metal ions and chelating units, aiming to identify optimized complexing agents for the capture and retention of metals, as well as to promote the self-regeneration of encapsulating units. The results underscore the importance of local reactivity studies in identifying promising systems, showing that chelating systems with non-hydrogenated carboxyl groups are potential stabilizers of Pb^{2+} ions.

Keywords: electronic structure calculation; perovskite solar cells; density functional theory; materials design; self-regenerating polymers.

SUMÁRIO

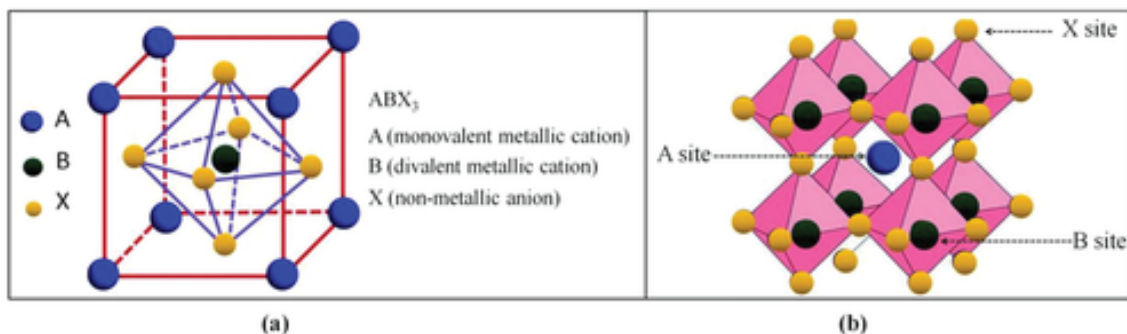
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	12
3.1. MATERIAL.....	12
3.2. ÍNDICES DE REATIVIDADE.....	13
3.3. ESTUDO DE INTERAÇÃO ENTRE ÍON E GRUPO ANCORADOR.....	14
3.4. SOFTWARES EMPREGADOS.....	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1. ÍNDICES DE REATIVIDADE.....	15
4.2. ESTUDO DE INTERAÇÃO ENTRE ÍON E GRUPO ANCORADOR.....	18
5. CONCLUSÃO.....	24
6. PERSPECTIVAS.....	25
REFERÊNCIAS.....	26

1. INTRODUÇÃO

A busca por alternativas eficientes, limpas e sustentáveis para a geração de energia elétrica tem sido um esforço contínuo nas últimas décadas. Dentro desse contexto, as células solares ganharam destaque significativo, especialmente as células baseadas em estruturas de perovskita (PSC), que representam um dos maiores avanços recentes na área de energia fotovoltaica (Chung *et al.*, 2012). Esses dispositivos combinam alta eficiência na conversão de energia com um custo de produção relativamente baixo (Cai *et al.*, 2017).

As PSCs são constituídas por compostos híbridos orgânico-inorgânicos com uma estrutura cristalina similar ao titanato de cálcio, do tipo AMX_3 , em que X é um ânion, A é um cátion monovalente (A^+) e B um cátion bivalente (B^{2+}) (Figura 1). O material mais explorado nesse grupo é o iodeto de chumbo e metilamônio ($MAPbI_3$), em que A é um cátion monovalente de metilamônio ($CH_3NH_3^+$), B é um metal bivalente, como o chumbo (Pb) ou o estanho (Sn), e X é um haleto monovalente, como o iodo (I), podendo ser substituído por bromo (Br) ou cloro (Cl).

Figura 1 - Estrutura básica de composição da camada ativa de uma PSC.



Fonte: Adaptado de Kour *et al.* (2019)

As perovskitas híbridas de halogeneto de chumbo apresentam propriedades ideais para aplicações fotovoltaicas (Oga *et al.*, 2014; Stranks *et al.*, 2013), incluindo alta absorvância, amplo espectro de absorção na faixa visível e infravermelha, baixa energia de dissociação de éxcitons, transporte de carga ambipolar, baixa recombinação de pares elétron-buraco, band gap ajustável, capacidade de deposição em substratos flexíveis e métodos de fabricação de baixo custo.

Contudo, apesar dessas propriedades vantajosas, a baixa estabilidade dos dispositivos PSC representa um desafio significativo para sua comercialização (Niu; Guo; Wang, 2015). Dentre os principais fatores que afetam a estabilidade estão a degradação por umidade, oxigênio, luz UV, além da movimentação de íons e acúmulo de carga nas interfaces (Aristidou *et al.*, 2015; Asghar *et al.*, 2017). A presença de metais pesados e tóxicos, como o chumbo, na estrutura das PSCs, também levanta preocupações ambientais e tecnológicas.

Encapsular PSCs com resinas e materiais autorregeneráveis tem sido explorado como estratégia para aumentar sua durabilidade e sustentabilidade, bem como suas propriedades mecânicas (Aitola *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2022). A autorregeneração é a capacidade de um material de recuperar-se de danos físicos, processo que pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos, como a memória de forma, o rearranjo de ligações e interações de van der Waals (Wang; Urban, 2020). Essa técnica permite a recuperação da estrutura encapsuladora e a captura de íons metálicos tóxicos, como o chumbo, promovendo uma maior sustentabilidade ao dispositivo (Jiang *et al.*, 2019).

Este estudo tem como objetivo avaliar, por meio de modelagem molecular baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), as propriedades eletrônicas e de reatividade de grupos quelantes, visando identificar sistemas autorregenerativos otimizados para captura e retenção de íons metálicos, com destaque para o íon Pb^{2+} . Esses materiais autorregenerativos poderiam atuar tanto na proteção contra agentes oxidantes quanto na complexação e retenção de metais pesados danosos ao meio ambiente. Os resultados obtidos contribuem para a identificação de grupos quelantes que apresentam alta eficiência na captura de íons em PSCs e fornecem uma base teórica para o desenvolvimento de encapsulamentos com propriedades autorregenerativas.

2. OBJETIVOS

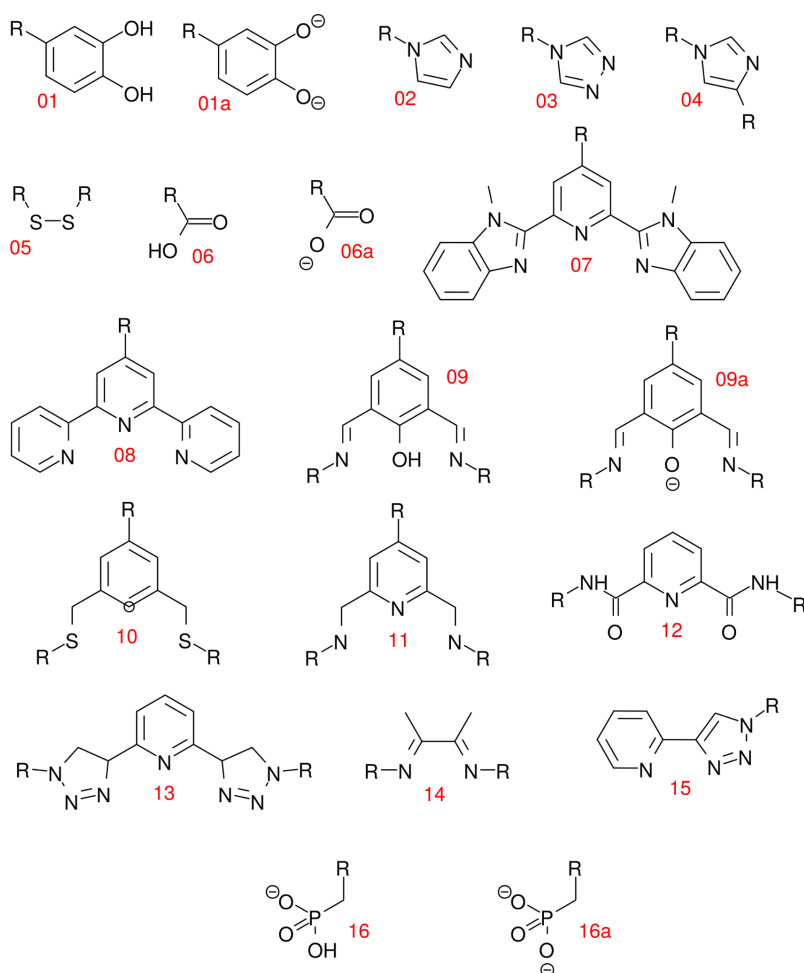
Avaliar por meio de técnicas de modelagem molecular o desempenho de diferentes grupos quelantes na retenção de íons de Pb^{+2} . De modo geral, buscou-se identificar grupos interessantes para a confecção sistemas poliméricos autorregenerativos promissores com maior afinidade química com íons tipicamente presentes em PSC. O uso destes compostos em encapsulamentos permitiria que processo de restauração de recobrimentos danificados fosse induzido pela presença de íons metálicos no ambiente, promovendo a sua retenção local e proteção do dispositivo à entrada de agentes externos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

A Figura 2 apresenta as unidades quelantes representativas investigadas, nas quais o grupo R foi inicialmente considerado como CH₃. Em estudos futuros, essas estruturas serão integradas a cadeias poliméricas alifáticas, que funcionarão como espaçadores; entre esses polímeros, destacam-se o polietileno e o poliacrilato (Li; Zuo, 2019; Wang; Urban, 2020).

Figura 2 - Estruturas quelantes avaliadas.



Fonte: Autoria própria (2023)

3.2. ÍNDICES DE REATIVIDADE

O estudo de reatividade dos grupos quelantes foi realizado com o uso dos Índices de Fukui Condensados aos Átomos (IFCA) (Yang; Mortier, 1986). Esses descritores, definidos no contexto da Teoria do Funcional da Densidade Conceitual, permitem avaliar quais regiões de uma molécula são mais propensas à interação com espécies externas nucleofílicas (f^+), eletrofílicas (f^-) e radicalares (f^0), sendo expressos por:

$$f^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (1)$$

$$f^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (2)$$

$$f^0 = \frac{1}{2} [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad (3)$$

Em que $q_k(N+1)$, $q_k(N-1)$ e $q_k(N)$ representam, respectivamente, as populações eletrônicas sobre o k-ésimo átomo da molécula após a adição, remoção ou sem alteração do número de elétrons. Neste estudo, os IFCA foram calculados para todas as estruturas estudadas por meio de uma abordagem DFT, utilizando funcionais apropriados para cada caso. A fim de reduzir a dependência dos resultados em relação ao conjunto de funções de base e ao particionamento de carga, foram utilizadas funções de base extensas, como triple zeta polarizadas 6-311G(d,p) para átomos leves e double zeta aumentada com polarização (ADZP-jorge) para os íons Pb^{2+} . Visando evitar IFCA negativos, as populações eletrônicas foram obtidas pelo método de partição de carga de Hirshfeld (de Proft *et al.*, 2002).

Além disso, foram realizados estudos sobre a distribuição dos orbitais de fronteira - HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) - e mapas de potencial eletrostático molecular (MEP - molecular electrostatic potential) (Chirlian; Francl, 1987) para avaliar a reatividade dos sistemas. O grau de similaridade química foi analisado com base na maciez química local (Alves *et al.*, 2020; Maia; Ventorim; Batagin-Neto, 2019) e no princípio de ácido-base duro-macio (HSAB - hard-soft acid-base principle) (Alfarra; Frackowiak; Béguin, 2004).

3.3. ESTUDO DE INTERAÇÃO ENTRE ÍON E GRUPO ANCORADOR

Para o estudo de adsorção e regeneração, os íons metálicos Pb^{+2} foram posicionados nas proximidades de grupos ancoradores/quelantes selecionados. As estruturas foram, então, otimizadas utilizando-se uma abordagem DFT, com correções para estados não ligados segundo o método de Grimme (Grimme, 2004). Após a otimização das geometrias, os valores de energia de ligação foram calculados.

Para avaliar melhor as energias de interação entre as espécies, foi empregado o método de correção *counterpoise*, que visa obter valores de energia de ligação mais próximos dos reais ao considerar o erro de superposição de base (BSSE - *Basis Set Superposition Error*) (Boys; Bernardi, 1970). O BSSE é estimado em sistemas diméricos que envolvem dois constituintes, A e B, em que o constituinte A pode acessar funções adicionais de B em distâncias intermoleculares curtas, o que estabiliza artificialmente A em relação a B, e vice-versa. Como essa estabilização é um efeito matemático indesejado, a correção do BSSE se torna essencial.

A Equação 4 ilustra o cálculo da energia de adsorção da espécie Y sobre o composto X. A correção *counterpoise* é descrita pela Equação 5, e a energia de ligação corrigida, pela Equação 6:

$$E_{lig} = E_{X/Y} - (E_X + E_Y) \quad (4)$$

$$E_{BSSE} = E_{XY}^{XY} - E_X^X(XY) - E_Y^Y(XY) \quad (5)$$

$$E_{lig}^{CP} = E_{lig} - E_{BSSE} \quad (6)$$

onde E_{lig} representa a energia de ligação não corrigida, calculada pela diferença entre a energia total do complexo XY e a soma das energias dos componentes isolados. E_{BSSE} representa a energia associada ao erro de superposição de base. Na notação $E_B^A(C)$, o sobrescrito A indica a base utilizada para descrever o sistema, o subscrito B representa a geometria considerada e o termo C, entre parênteses, refere-se ao sistema em análise. Assim, $E_B^A(C)$ expressa a energia do complexo

bimolecular com a geometria B e com o conjunto de funções de base A aplicado ao sistema C. Finalmente, E_{lig}^{CP} é a energia corrigida pelo método *counterpoise*, considerando o BSSE.

3.4. SOFTWARES EMPREGADOS

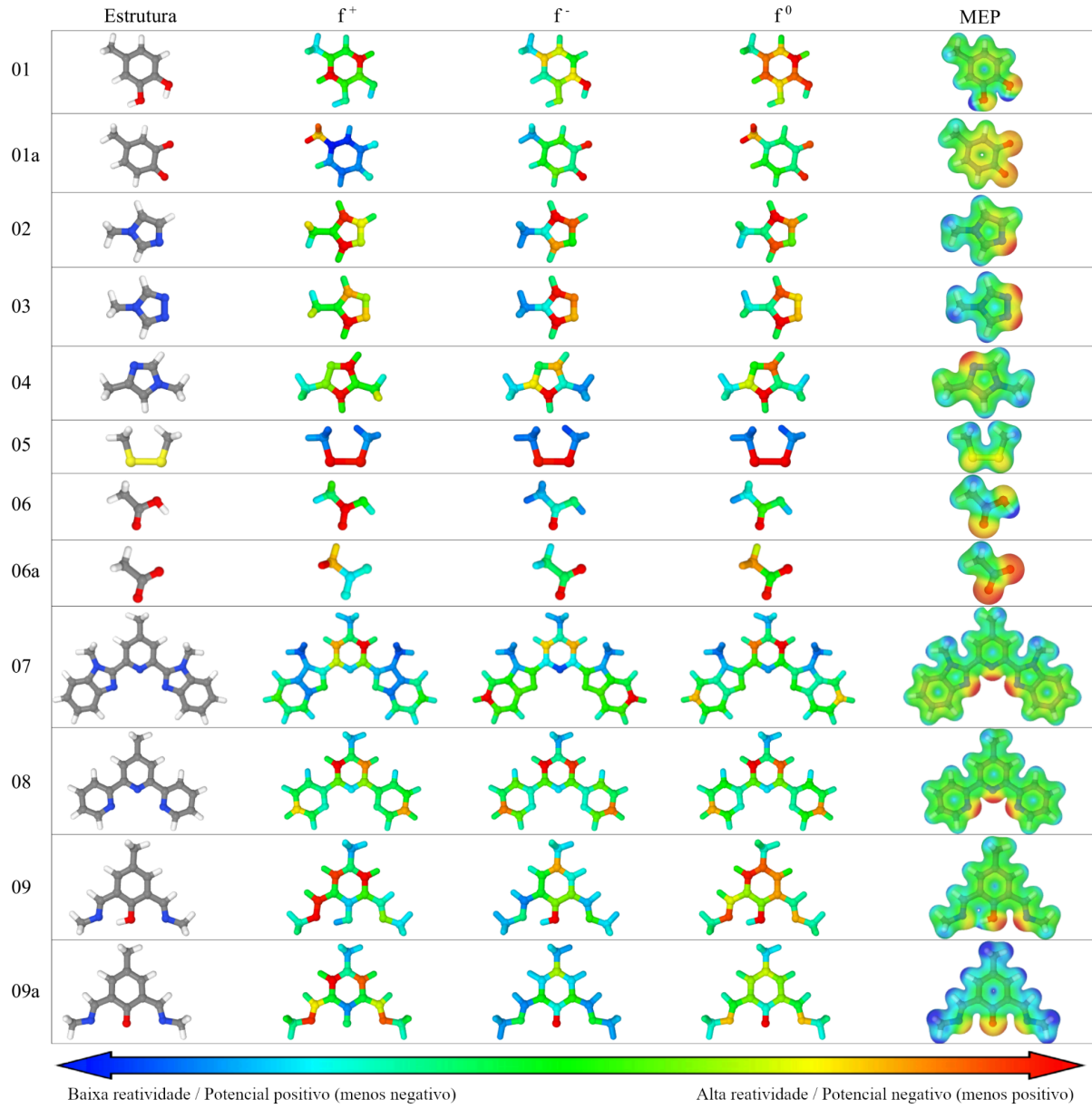
Para a realização dos cálculos, foram utilizados os seguintes pacotes computacionais: i) Confecção de estruturas iniciais e busca conformacional: Molden 5.0 (Schaffenaar; Noordik, 2000) e Gabedit (Allouche, 2011); ii) Pré-otimizações de geometria: MOPAC2016 (Stewart, 1990); iii) Otimização de geometria e cálculos de propriedades (DFT): Gaussian 16 (Frisch *et al.*, 2016); iv) Análises variadas: Multiwfn (Lu; Chen, 2012).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ÍNDICES DE REATIVIDADE

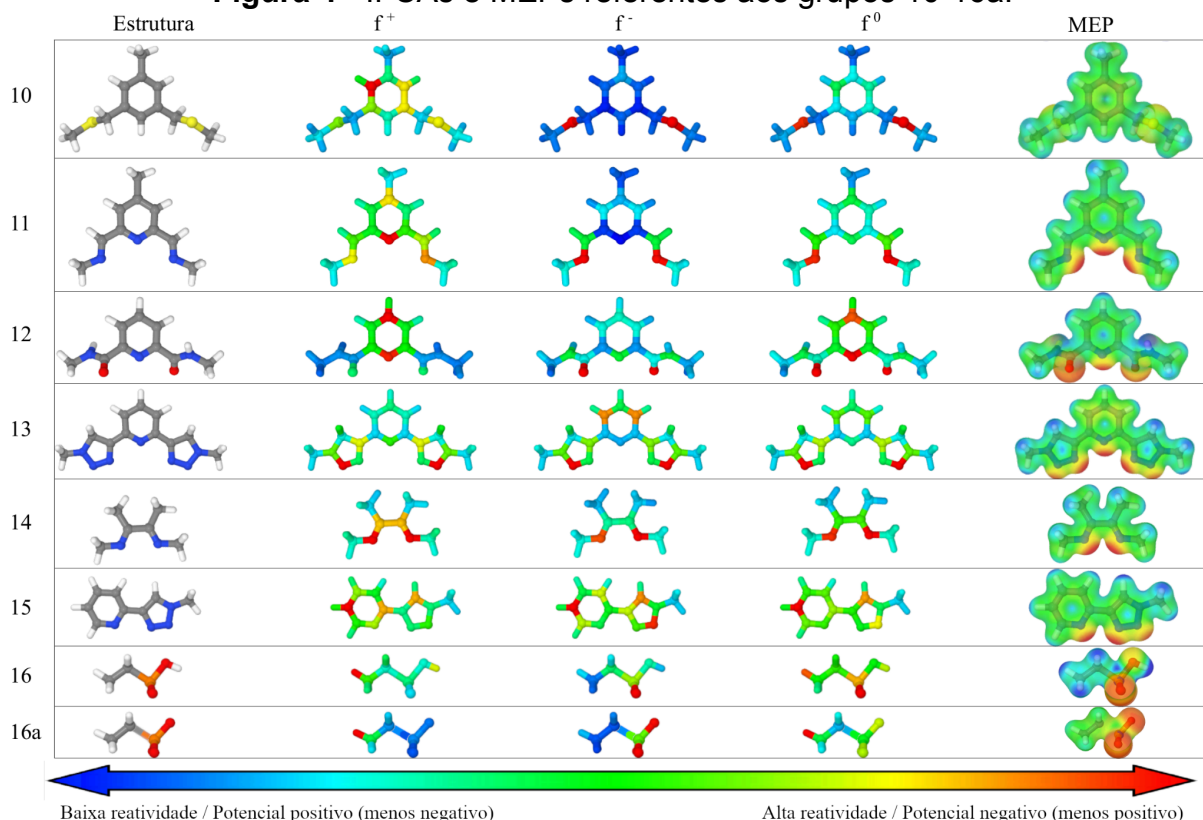
As Figuras 3-4 ilustram dados de reatividade local das diferentes estruturas quelantes, por meio de mapas de cores obtidos dos IFCA e MEPs. Para os IFCA, regiões em vermelho e azul ilustram, respectivamente, sítios de alta e baixa reatividade. As demais colorações indicam sítios de reatividade intermediária, seguindo uma escala RGB. Para os MEPs, a coloração azul indica a presença de um potencial positivo, enquanto que regiões em vermelho indicam um potencial negativo (*isovalues* empregados para os MEPs: i) estruturas neutras: $-0.1/+0.1$; ii) estruturas com carga -1: $-0.3/0.0$; iii) estruturas com carga -2: $-0.5/0.0$).

Figura 3 - IFCAs e MEPs referentes aos grupos 01-09a.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 4 - IFCAs e MEPs referentes aos grupos 10-16a.



Fonte: Autoria própria (2023)

É importante ressaltar que os IFCAs dizem respeito ao processo de transferência de carga. Com isso, a conformação f^+ indica a tendência de interação dos grupos quelantes com espécies externas nucleofílicas, isto é, agentes externos que possuem tendência de doação de elétrons, como o I^- . De modo análogo, o descritor f^- indica a tendência de interação dos compostos com espécies externas eletrofílicas, isto é, que possuem tendência de aceitação de elétrons, como o Pb^{+2} . Por fim, f^0 indica a tendência de interação com espécies externas radiculares, isto é, sem troca de elétrons.

Nota-se que, para as moléculas aromáticas sem simetria, a reatividade local para os três descritores (f^+ , f^- e f^0) situa-se sobre a região central dos compostos. Isto é, ou estão presentes nos anéis aromáticos ou em regiões de ligação com estes.

Para as moléculas aromáticas com simetria, observa-se um padrão simétrico na reatividade local, visto que, se há tendência de reatividade em um átomo à esquerda da região central, haverá tendência de reatividade no mesmo átomo à

direita da região central.

Os MEPs, por sua vez, dizem respeito às regiões de alta e baixa densidade de carga sobre a molécula. Deste modo, regiões com potencial eletrostático negativo apresentam uma maior densidade eletrônica e, desta forma, tendem a interagir com agentes positivamente carregados, como o Pb^{+2} . As regiões com potencial eletrostático positivo, por outro lado, apresentam densidade eletrônica reduzida (positivamente carregadas) e tendem a interagir com agentes negativamente carregados, como o I^- .

Portanto, do ponto de vista eletrostático, dentre as estruturas quelantes avaliadas, as que apresentam maior tendência de reagir com o Pb^{+2} são: 01, 01a, 02, 03, 04, 06, 06a, 07, 08, 09, 09a, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 16a. Enquanto que, as estruturas que apresentam maior tendência de reagir com o I^- são: 02, 03, 04, 05, 06, 06a, 07, 09a, 12, 13, 15 e 16. Nota-se que algumas dessas estruturas tendem a reagir tanto com o Pb^{+2} como com o I^- , o que se deve ao fato de tais estruturas possuírem diferentes potenciais eletrostáticos em diferentes regiões moleculares.

4.2. ESTUDO DE INTERAÇÃO ENTRE ÍON E GRUPO ANCORADOR

A Figura 5 ilustra a análise comparativa da maciez química local considerando os grupos ancoradores e os íons Pb^{+2} e I^- com suas conformações nos três estados (s^+ , s^- e s^0). Esta análise foi realizada de modo que fosse possível observar a similaridade da maciez química entre grupos ancoradores/íons, respectivamente, considerando a comparação de s^0/s^+ , s^-/s^+ e s^+/s^- .

De acordo com o princípio HSAB (ácidos e bases duras e macias) por meio da análise comparativa de maciez química local pode-se identificar espécies químicas com maior afinidade química. De modo geral, átomos com graus de maciez química similares apresentam uma maior tendência de reagirem entre si. Deste modo, foram avaliados quais sítios possuem valores de maciez química semelhantes com os íons Pb^{+2} e I^- , indicada pela faixa em cinza.

A análise foi realizada em três etapas, considerando as interações entre os átomos das estruturas quelantes construídas e os íons Pb^{+2} e I^- em todos em três estados (s^+ , s^- e s^0). Os átomos localizados nas faixas em cinza demonstram uma maior similaridade química com os íons, o que mostra uma maior possibilidade de

interação entre os seus grupos ancoradores e as espécies a serem aprisionadas. Deste modo, as estruturas quelantes que demonstraram maior potencialidade foram: 01a, 05, 06, 06a, 13 e 16a. Tais estruturas foram selecionadas para dar continuidade ao estudo, sendo as restantes inicialmente desconsideradas.

Figura 5 - Análise comparativa da maciez química local das estruturas quelantes e os íons Pb^{+2} e I^{-1} .

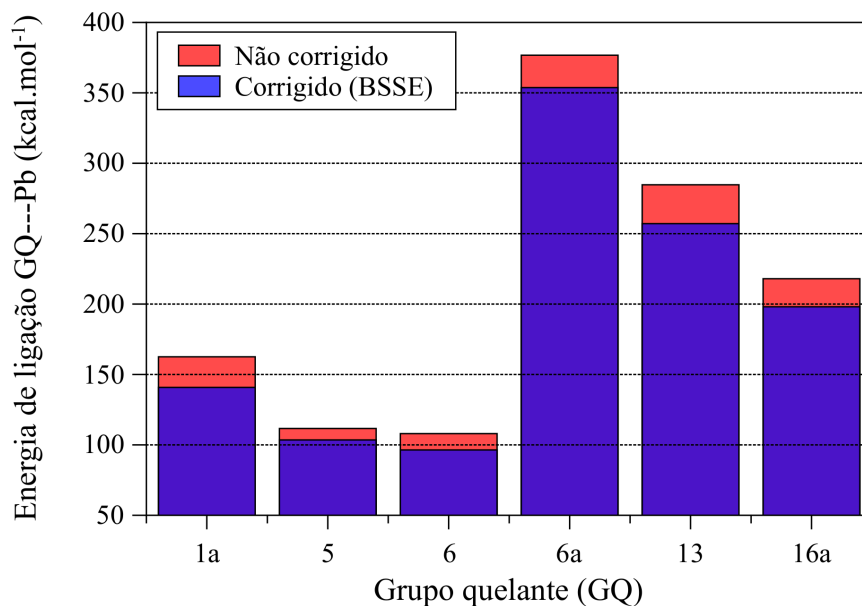


Fonte: Autoria própria (2023)

Com o intuito de analisar as interações entre os grupos quelantes e o chumbo, íons Pb^{+2} foram posicionados nas proximidades das regiões com maior reatividade local, como visto na discussão dos IFCA's e dos MEP's. Após o

posicionamento dos íons, os sistemas obtidos tiveram sua geometria reotimizada, sendo avaliadas as energias de ligação entre grupos quelantes e o Pb^{+2} . Tal resultado é ilustrado na Figura 6 (são apresentados os valores absolutos, valores negativos são de fato obtidos desta análise, dada a natureza ligante das interações ligante + íon).

Figura 6 - Análise das energias de ligação entre grupos quelantes e íons Pb^{+2} .



Fonte: Autoria própria (2023)

São apresentados dois valores de energia de ligação para cada sistema: E_{lig} e E_{lig}^{CP} (Eqs. 4 e 6). A sigla “BSSE” refere-se ao erro de superposição de conjunto de base e trata-se de uma correção na teoria da química quântica que se faz necessária quando se realiza cálculos de energia de ligação utilizando conjuntos de base, como conjuntos de funções de base gaussianas. Como os elementos dos grupos quelantes e do íon Pb^{+2} utilizam funções de base diferentes, pode haver a superposição entre essas bases, o que levaria a uma superestimação das energias de ligação e conseqüentemente afetaria os resultados teóricos obtidos.

Nota-se a formação de ligações efetivas em todas as estruturas. Em especial, a estrutura que apresenta maior energia de ligação com o Pb^{+2} é o grupo ancorador 06a, ou seja, é a estrutura que apresenta maior efetividade na interação. Por outro lado, a estrutura que apresenta menor energia de ligação com o íon é a estrutura 06.

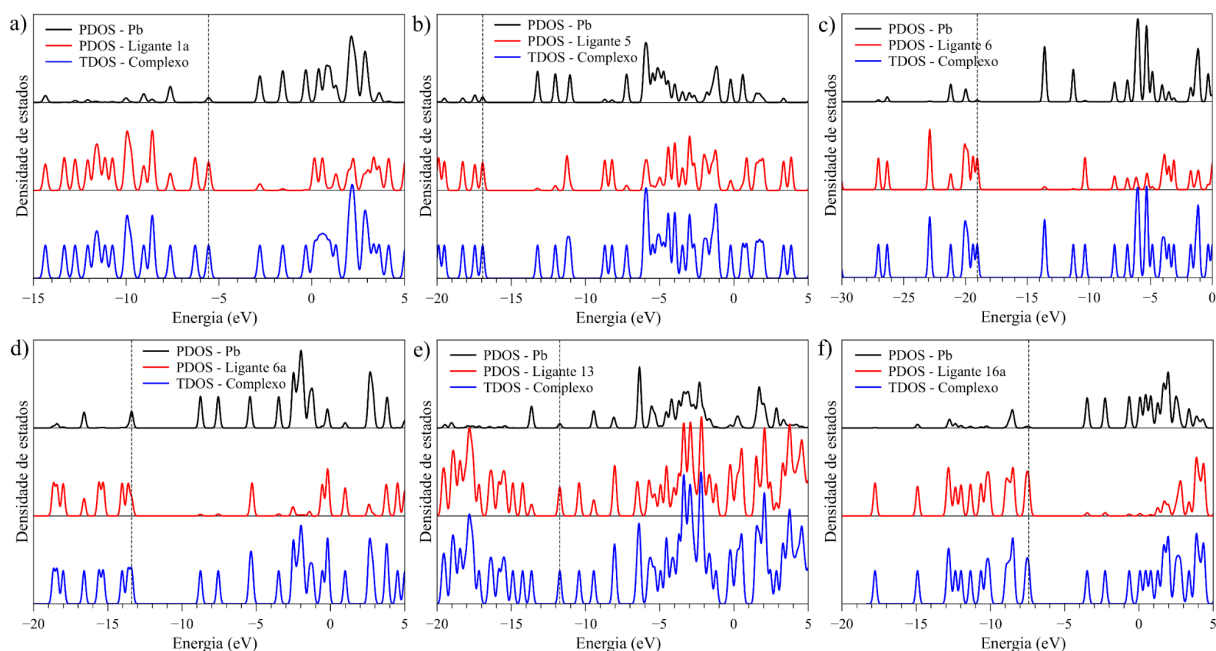
É interessante ressaltar que a diferença entre as estruturas 06 e 06a é a

presença de um átomo de hidrogênio na estrutura 06, formando um grupo carboxila. A ausência do átomo de hidrogênio leva a uma diferença de aproximadamente 250 kcal.mol⁻¹, que equivale a praticamente 2,5 vezes a energia de ligação entre a estrutura 06 e o íon do chumbo. Tal efeito sugere a relevância do grupo carboxila não protonado como um efetivo sítio ancoradouro de chumbo.

Resultados promissores são também observados para os grupos 13 e 16a, indicando outros sítios relevantes para estruturas ancoradoras.

Com o intuito de analisar a influência dos ligantes na estrutura eletrônica do íon (e deste modo o seu papel em sua performance em PSCs) estudos da densidade de estados eletrônicos total (TDOS) e parcial (PDOS) das estruturas foram conduzidos para os sistemas promissores. A Figura 7 apresenta dados comparativos entre as densidades de estados do ligante (PDOS - Ligante; em vermelho) e chumbo (PDOS - Pb; em preto) em relação ao complexo ligante + Pb²⁺ (TDOS; em azul). As linhas tracejadas indicam a posição do HOMO, para referência.

Figura 7 - Análise comparativa da densidade de estados para cada ligante.



Fonte: Autoria própria (2023)

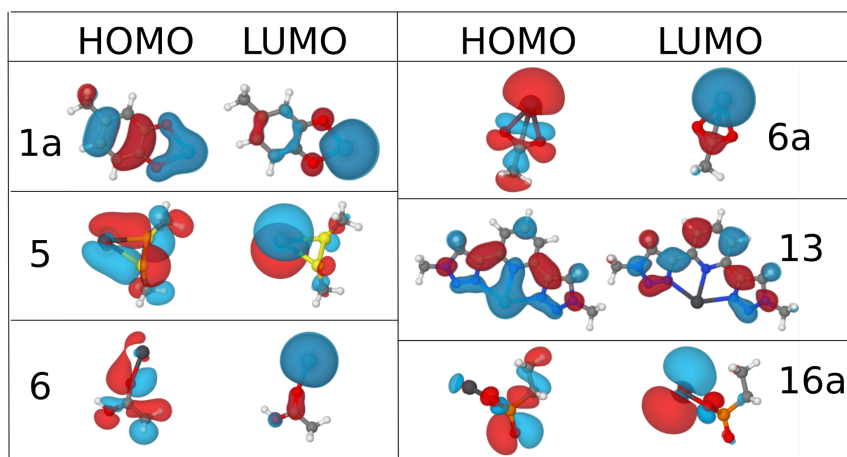
A DOS está relacionada à disponibilidade de estados eletrônicos no material e descreve quantos estados existem em um determinado intervalo de energia. Assim, quanto maior a amplitude do espectro, maior o número de estados eletrônicos de energia naquele intervalo. Para todos os casos, a soma dos PDOS

(Ligantes e Pb) resultam nos TDOS, desta forma é possível observar qual dos fragmentos contribui para cada nível de energia.

A análise das DOS ao redor dos níveis de fronteira, evidencia, de forma geral, uma maior contribuição do chumbo na formação dos níveis virtuais (ao redor do LUMO), enquanto que os ligantes contribuem mais apreciavelmente na confecção dos orbitais ocupados (ao redor do HOMO).

Para melhor exemplificar o comportamento dos orbitais de fronteira a partir da ligação dos grupos quelantes com o íon Pb^{+2} , na Figura 8 são apresentadas as distribuições espaciais do HOMO e LUMO de cada um dos sistemas.

Figura 8 - Representação dos orbitais de fronteira das estruturas quelantes ligadas com o Pb^{+2} .



Fonte: Autoria própria (2023)

Os orbitais HOMO e LUMO, se referem, respectivamente, ao orbital molecular de mais alta energia ocupado por um elétron e ao orbital molecular de mais baixa energia desocupado. A proximidade entre os níveis de energia desses orbitais favorece o salto do elétron de um nível para o outro (excitação eletrônica). A formação deste estado excitado (e sua dissociação) é responsável pela conversão da energia solar em energia elétrica em sistemas de PSCs.

Nota-se que existe uma dominância do elemento chumbo em relação ao LUMO para todas as estruturas com exceção do grupo 13. Por outro lado, em relação ao HOMO, existe uma dominância das estruturas ligantes com exceção da 06a.

De forma geral, a inserção de grupos quelantes pode promover mudanças

significativas das propriedades eletrônicas do íon (principalmente em se tratando dos orbitais de fronteira), alterando seu comportamento e eficiência das PSCs. Neste sentido, os resultados apresentados sugerem que, dentre todas as estruturas queladas, a que mais se adequa para a retenção de íons Pb^{+2} é a 06a. Tal sistema ligante+ Pb^{2+} é o único onde se nota de forma mais efetiva a dominância do elemento chumbo em ambos os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), sugerindo que as propriedades eletrônicas do chumbo tendem a ser menos alteradas pela quelação com este grupo após a ligação. Tal resultado é reforçado pelos dados apresentados na Figura 6d, onde se nota mais claramente a dominância do chumbo na TDOS. Além disso, tal ligante apresenta a maior energia de ligação, evidenciando sua efetiva interação com o íon.

Estudos complementares são ainda necessários no sentido de se melhor avaliar a influência dos ligantes nas propriedades opto-eletrônicas do sistema PSCs, contudo estão fora do escopo do presente trabalho.

5. CONCLUSÃO

Cálculos de estrutura eletrônica foram conduzidos grupos quelantes selecionados visando identificar sistemas promissores para a confecção de polímeros autorregenerativos, capturadores do íon Pb^{2+} presente em PSCs. O uso destes compostos em encapsulamentos permitiria que processo de restauração de recobrimentos danificados de PSCs pudessem ser iniciados por íons metálicos, promovendo ao mesmo tempo a sua retenção local e restauração da camada protetora dos dispositivos.

Os resultados obtidos sugerem a relevância dos grupos ancorantes 01a, 05, 06, 06a, 13 e 16a no aprisionamento de íons de Pb^{2+} , tanto do ponto de vista eletrostático (interações duras) como do ponto de vista de interação entre orbitais de fronteira (interações macias).

Dados de energia de ligação entre os grupos quelantes e o íon Pb^{2+} , evidenciam alta interação de todos estes ligantes com o íon, sendo observada uma maior efetividade para os grupos 06a, 13 e 16a ($06a > 13 > 16a$). Uma menor efetividade na interação foi observada para os grupos 06, 05 e 01a (ordem crescente de interação).

Nossos resultados permitem também observar a alta potencialidade de aplicação do grupo 06a como agente quelante, dada sua menor influência na estrutura eletrônica do Pb^{2+} . Tal grupo ancorador, além de se tratar do sistema quelante mais efetivo (com maior energia de ligação) possibilita que a estrutura eletrônica do íon seja menos afetada, como evidenciado na análise de DOS e orbitais de fronteira.

6. PERSPECTIVAS

Abaixo são elencados algumas relevantes perspectivas para trabalhos futuros:

- Estudos considerando a quelação de íons I^{-1} ;
- Estudos com estruturas poliméricas adicionadas aos grupos quelantes promissores;
- Estudos de dinâmica molecular com campos reativos para sistemas simplificados.

REFERÊNCIAS

AITOLA, K. *et al.* Encapsulation of commercial and emerging solar cells with focus on perovskite solar cells. **Solar Energy**, [s.l.], v. 237, p. 264–283, maio 2022.

ALFARRA, A.; FRACKOWIAK, E.; BÉGUIN, F. The htab concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 228, n. 1–4, p. 84–92, abr. 2004.

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit - a graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 32, n. 1, p. 174–182, jan. 2011.

ALVES, G. G. B. *et al.* Reactivity of eumelanin building blocks: a dft study of monomers and dimers. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, [s.l.], v. 98, p. 107609, jul. 2020.

ARISTIDOU, N. *et al.* The role of oxygen in the degradation of methylammonium lead trihalide perovskite photoactive layers. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 54, n. 28, p. 8208–8212, jul. 2015.

ASGHAR, M. I. *et al.* Device stability of perovskite solar cells - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 77, p. 131–146, set. 2017.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. **Molecular Physics**, [s.l.], v. 19, n. 4, p. 553–566, out. 1970.

CAI, M. *et al.* Cost-performance analysis of perovskite solar modules. **Advanced Science**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 1600269, jan. 2017.

CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: a detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 8, n. 6, p. 894–905, set. 1987.

CHUNG, I. *et al.* All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. **Nature**, [s.l.], v. 485, n. 7399, p. 486–489, maio 2012.

COELHO, P. *O Alquimista*. 1. ed. Rio de Janeiro: Rocco, 1988.

DE PROFT, F. *et al.* Atomic charges, dipole moments, and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density. **Journal of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 23, n. 12, p. 1198–1209, set. 2002.

FRISCH, M. J. *et al.* **Gaussian 16 Revision A.03**. Gaussian Inc. Wallingford CT, , 2016. Disponível em: <<http://gaussian.com/>>. Acesso em 10 de abril de 2025.

GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of computational chemistry**, [s.l.], v. 25, n. 12, p. 1463–1473, set. 2004.

JIANG, Y. *et al.* Reduction of lead leakage from damaged lead halide perovskite solar

modules using self-healing polymer-based encapsulation. **Nature Energy**, [s.l.], v. 4, n. 7, p. 585–593, jul. 2019.

KOUR, R. *et al.* Potential substitutes for replacement of lead in perovskite solar cells: a review. **Global Challenges**, [s.l.], v. 3, n. 11, p. 1900050, nov. 2019.

LI, C.; ZUO, J. Self-healing polymers based on coordination bonds. **Advanced Materials**, p. 1903762, out. 2019.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 33, n. 5, p. 580–592, fev. 2012.

MA, S. *et al.* Development of encapsulation strategies towards the commercialization of perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, [s.l.], v. 15, n. 1, p. 13–55, 2022.

MAIA, R. A.; VENTORIM, G.; BATAGIN-NETO, A. Reactivity of lignin subunits: the influence of dehydrogenation and formation of dimeric structures. **Journal of Molecular Modeling**, [s.l.], v. 25, n. 8, p. 228, ago. 2019.

NIU, G.; GUO, X.; WANG, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, [s.l.], v. 3, n. 17, p. 8970–8980, 2015.

OGA, H. *et al.* Improved understanding of the electronic and energetic landscapes of perovskite solar cells: high local charge carrier mobility, reduced recombination, and extremely shallow traps. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 136, n. 39, p. 13818–13825, out. 2014.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, [s.l.], v. 14, n. 2, p. 123–134, fev. 2000.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 1–103, mar. 1990.

STRANKS, S. D. *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. **Science**, [s.l.], v. 342, n. 6156, p. 341–344, 18 out. 2013.

WANG, S.; URBAN, M. W. Self-healing polymers. **Nature Reviews Materials**, [s.l.], v. 5, n. 8, p. 562–583, ago. 2020.

YANG, W.; MORTIER, W. J. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. **Journal of the American Chemical Society**, [s.l.], v. 108, n. 19, p. 5708–5711, set. 1986.