

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE DE CONJUGADOS DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO COM DERIVADOS QUINOLÍNICOS PARA
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

JOSÉ HENRIQUE LAZARO DE CARVALHO

BAURU-SP

2024

José Henrique Lazaro de Carvalho

**TÍTULO: SÍNTESE DE CONJUGADOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO COM DERIVADOS QUINOLÍNICOS
PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista como requisito final para a aprovação no Exame Geral de Defesa para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU-SP

2024

C331s

Carvalho, José Henrique Lazaro de

Síntese de conjugados de óxido de grafeno reduzido com derivados quinolínicos para aplicação em células solares. /

José Henrique Lazaro de Carvalho. -- Bauru, 2024

92 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Luiz Carlos da Silva-Filho

1. óxido de grafeno. 2. quinolina. 3. células solares. 4.
perovskita. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ HENRIQUE LAZARO DE CARVALHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de maio do ano de 2024, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de JOSÉ HENRIQUE LAZARO DE CARVALHO, intitulada **SÍNTESE DE CONJUGADOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO COM DERIVADOS QUINOLÍNICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Dra. SILVIA LETICIA FERNANDES (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Unesp, Prof. Dr. BRUNO HENRIQUE SACOMAN TORQUATO DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. DANIEL RINALDO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof.Dr. GILBERT BANNACH (Participação Presencial) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

RESUMO

Carvalho, J. H. L.. **Síntese de conjugados de óxido de grafeno reduzido com derivados quinolínicos para aplicação em células solares**. 2024. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências – Universidade Estadual Paulista.

O uso de células fotovoltaicas, células solares (CS), em especial as células solares orgânicas (CSO) têm se apresentado como forma de energia promissora para atender de forma limpa e eficiente o crescente consumo de energia elétrica dos últimos anos e no futuro. As CSO, uma das chamadas células emergentes, têm se destacado devido aos valores crescentes de eficiência (>33 %) que vêm apresentando, e aliado ao desenvolvimento de novas ferramentas orgânicas sintéticas, propõe-se e se objetivam a potencialização das CSO, culminando em uma maior eficiência na conversão de energia elétrica por meio da rota fotovoltaica. Entretanto, um dos maiores empecilhos para a comercialização de tais dispositivos é sua instabilidade e custo do material transportador de buracos (HTM) mais eficiente até o momento, o spiro-O-MeTAD. Assim, este trabalho sintetizou grupos orgânicos acopladores com estrutura tipo doador- π -aceptor de derivados de azaheterocíclicos, mais precisamente quinolínicos, com rendimentos de até 40% para serem ligados covalentemente a compostos condutores derivados de carbono, principalmente óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*). Estes derivados de carbono são muito vantajosos, pois além de seu menor custo e facilidade de obtenção, são estáveis em atmosfera ambiente, hidrofóbicos. Outrossim, permitem ser funcionalizados com grupos covalentemente ligados à sua cadeia principal. Estes novos materiais poderão ter os níveis eletrônicos do material ajustados de acordo com a aplicação planejada. Este trabalho sintetizou e caracterizou com sucesso, com rendimentos superiores a 85%, derivados do grafeno (GO, rGO-OH e rGO-CHO). Estes últimos foram associados aos derivados quinolínicos em duas metodologias distintas, onde por meio de técnicas termogravimétricas foi possível sugerir o efetivo acoplamento (ligação covalente) destas substâncias. Por último, duas arquiteturas distintas de células solares foram produzidas utilizando esse novo material conjugado (rGO-CHO=aaq4) como HTM ou ETM em células solares de perovskita tendo sua eficiência testada por

meio de curvas de densidade de corrente vs. potencial (JxV) chegando a uma porcentagem de conversão de energia de 9,93% frente a um padrão de 14,99%.

Palavras-chave: óxido de grafeno, quinolina, células solares, perovskita.

ABSTRACT

The use of photovoltaic cells, solar cells (CS), especially organic solar cells (CSO) has been presented as a promising form of energy to cleanly and efficiently meet the growing consumption of electrical energy in recent years and in the future. The CSOs, one of the so-called emerging cells, stand out due to the increasing efficiency values (>33%) that have been presented, and combined with the development of new synthetic organics, it is proposed and aimed at enhancing the CSOs, culminating in greater efficiency in converting electrical energy through photovoltaic rotation. However, one of the biggest obstacles to the commercialization of such devices is their instability and the cost of the most efficient hole material transporter (HTM) to date, the spiro-O-MeTAD. Thus, this work synthesized groups of organic couplings with a donor- π -acceptor structure of azaheterocyclic derivatives, more precisely quinolines, with yields of up to 40% to be covalently linked to conductive compounds composed of carbon, mainly reduced graphene oxide (rGO). These carbon derivatives are very advantageous, as in addition to their lower cost and ease of obtaining, they are obtained in an ambient atmosphere and are hydrophobic. Furthermore, they allow them to be functionalized with groups covalently linked to their main chain. These new materials can have the electronic material levels adjusted according to the customized application. This work was successfully synthesized and characterized, with yields greater than 85%, obtained from graphene (GO, rGO-OH and rGO-CHO). The latter were associated with quinoline calculations in two different methodologies, where using thermogravimetric techniques it was possible to suggest the effective thickness (covalent bond) of substances. Finally, two specific solar cell architectures were produced using this new conjugated material (rGO-CHO=aaq4) as HTM or ETM in perovskite solar cells and their efficiency was tested using current density vs. current density curves. reaching an energy conversion percentage of 9.93% compared to a standard of 14.99%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Painéis fotovoltaicos, concentrador de energia solar e aquecimento solar de água.	12
Figura 2: Mudanças na matriz energética global, 2020 – 2040.....	13
Figura 3: Irradiação horizontal global (totais diários e anuais da média de longo prazo da irradiação horizontal global em KWh/m ²)	14
Figura 4: Irradiação normal direta no Brasil.....	15
Figura 5: Matriz energética brasileira em expansão segundo Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE)	17
Figura 6: Melhores resultados de pesquisa para eficiência de células solares.	19
Figura 7: Melhores resultados de pesquisa para eficiência de “células solares emergentes”, incluindo as células solares orgânicas e de perovskita.	20
Figura 8: Arquitetura de uma célula solar de perovskita com spiro-OMeTAD: geração e transporte de cargas.	21
Figura 9: Molécula do spiro-OMeTAD (IUPAC: N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-Octakis(4-metóxfenil)-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2',7,7'-tetramina) um dos HTM mais tradicionais empregados.	22
Figura 10: Exemplos de compostos azaheterocíclicos, piridina (A), imidazol (B), pirrol (C), indol (D), quinolina (E).....	25
Figura 11: Estrutura básica da Quinolina (IUPAC: 1-benzazina, 1-azanaftaleno ou benzo[b]piridina).....	25
Figura 12: Formas alotrópicas do carbono, com destaque para o grafite (B), precursor do grafeno e seus derivados.	28
Figura 13: Difratoograma de raios X do grafite e do rGO	29
Figura 14: Espectro Raman do rGO.....	30
Figura 15: Espectro XPS do rGO.	31
Figura 16: Espectro XPS de alta resolução do pico C 1s do rGO.	32
Figura 17: Numeração do composto anq4 para fins de atribuição.....	35
Figura 18: Espectro de RMN ¹ H do composto anq4 (NO ₂ -Q-p-bifenil).....	35
Figura 19: Espectro de RMN ¹³ C do composto anq4 (NO ₂ -Q-p-bifenil)	37
Figura 20: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados quinolínicos anq1, anq2 e anq4 sintetizados	40

Figura 21: Modelo de decomposição de hidrazina em gás nitrogênio e gás hidrogênio via catálise heterogênea de Pd/C.	41
Figura 22: Numeração do composto aaq4 para fins de atribuição.	43
Figura 23: Espectro de RMN ^1H do composto aaq4 (NH ₂ -Q-p-bifenil)	43
Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do composto aaq4 (NH ₂ -Q-p-bifenil)	46
Figura 25: TG-DTA e DTG do composto quinolínico aaq4 em atmosfera de N ₂	51
Figura 26: TG-DTA e DTG do composto quinolínico aaq4 em ar atmosférico.	51
Figura 27: TG-DTA e DTG do rGO-CHO em atmosfera de N ₂	52
Figura 28: TG-DTA e DTG do rGO-CHO em ar atmosférico	52
Figura 29: TG-DTA e DTG do rGO-CHO=aaq4 em atmosfera de N ₂	53
Figura 30: Termograma comparativo dos compostos aaq4, rGO-CHO, rGO-CHO=aaq4 e rGO-CHO/aaq4.	57
Figura 31: Células solares de perovskita em três diferentes arquiteturas (“splits”) desenvolvidas.	59
Figura 32: Curvas $J \times V$ dos dispositivos Split 1, 2 e 3.	61

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese do óxido de grafeno reduzido	28
Esquema 2: RMC para a síntese de derivados de 2,4-diaril-6-nitro-quinolinas.....	33
Esquema 3: Mecanismo da formação da base de Schiff entre p-nitroanilina e derivados do benzaldeído.	33
Esquema 4: Mecanismo de reação aza-Diels-Alder entre a Base de Schiff e o fenilacetileno formando os derivados aril-nitro-quinolínicos.	34
Esquema 5: Reação de redução dos derivados aril-nitro-quinolínicos a aril-amino-quinolínicos.	41
Esquema 6: Mecanismo de redução do grupo nitro do derivado quinolínico em amino via catálise heterogênea de Pd/C.....	42
Esquema 7: Rotas reacionais para obter o óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO) a partir do óxido de grafeno (rGO).	49
Esquema 8: Rotas de acoplamento para a produção do rGO-CHO=aaq4 (acima) e de adsorção para a produção do rGO-CHO/aaq4 (abaixo) executadas usando derivado quinolínico e rGO-CHO.....	50
Esquema 9: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO).	65
Esquema 10: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-hidroxilado (rGO-OH).....	66
Esquema 11: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO).	66
Esquema 12: Procedimento geral de RMCs para a síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos.	67
Esquema 13: Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para a síntese de derivados de 6-amino-2,4-diarilquinolinas.	68
Esquema 14: Procedimento geral de acoplamento (via Base de Schiff) entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico.....	69
Esquema 15: Procedimento geral de adsorção entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Rendimentos isolados obtidos dos derivados aril-nitro-quinolínicos sintetizados utilizando NbCl ₅ como catalisador e acetonitrila como solvente.....	34
Tabela 2: Dados espectroscópicos de RMN de ¹ H para o composto anq4.....	37
Tabela 3: Dados espectroscópicos de RMN de ¹³ C para o composto anq4.....	39
Tabela 4: Dados espectroscópicos de RMN de ¹ H para o composto aaq4.....	45
Tabela 5: Dados espectroscópicos de RMN de ¹³ C para o composto aaq4.....	48
Tabela 6: Rendimentos dos produtos isolados dos derivados do grafeno obtidos nos procedimentos redox e de associação a quinolina.....	50
Tabela 7: Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos compostos.....	55
Tabela 8: Dados de performance fotovoltaica dos dispositivos estudados.	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

aaq aril-amino-quinolina

anq aril-nitro-quinolina

CS células solares

CSO células solares orgânicas (do inglês: **OPV** *organic photovoltaics*)

ETM material transportador de elétrons (do inglês: *electron transfer material*)

FF fator de preenchimento (do inglês: *fill factor*)

GO óxido de grafeno (do inglês: *graphene oxide*)

HOMO orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês: *highest occupied molecular orbital*)

HTM material transportador de buracos (do inglês: *hole transfer material*)

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: International Union of Pure and Applied Chemistry)

J_{sc} densidade de corrente de curto-circuito

LUMO orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*)

PCE porcentagem de conversão de energia

PEDOT sulfonato de poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PVK perovskita de metilamônio, chumbo e iodo, (do inglês: methylammonium lead iodide)

rGO óxido de grafeno reduzido (do inglês: *reduced graphene oxide*)

rGO-CHO óxido de grafeno reduzido aldeído (do inglês: *reduced graphene oxide aldehyde*)

rGO-OH óxido de grafeno reduzido hidroxilado (do inglês: *reduced graphene oxide hydroxilated*)

rGO-f óxido de grafeno reduzido funcionalizado

RMC reação multicomponente

RMN Ressonância Magnética Nuclear

TDTM taxa de decomposição térmica máxima

V_{oc} tensão de circuito aberto (do inglês *open circuit voltage*)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Energia solar, irradiação solar e o potencial do Brasil	12
1.2. Células fotovoltaicas e células fotovoltaicas orgânicas	18
1.3. Material Transportador de Buracos (HTM).....	21
1.4. Grafeno, óxido de grafeno e seus derivados	23
1.4. Compostos orgânicos aza-heterocíclicos e a quinolina	24
2. OBJETIVOS	27
3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	28
3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO) e seus derivados	28
3.2. Síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos	32
3.3. Síntese de derivados 2,4-diaril-6-amino-quinolínicos.....	41
3.4. Processo de adsorção e acoplamento das quinolinas no rGO e análises térmicas	48
3.5. Montagem dos dispositivos solares de perovskita	58
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1. Materiais e métodos.....	62
4.1.1. Reagentes, solventes e processos cromatográficos.....	62
4.2. Instrumentação e análise	62
4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	63
4.2.2. Espectrofotometria de UV-Vis.....	63
4.2.3. Espectroscopia Raman.....	63
4.2.4. Termogravimetria e análise térmica diferenciada simultâneas (TG-DTA).64	
4.2.5. Difractometria de raios X (DRX)	64
4.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	64
4.2.7. Curvas de densidade de corrente vs. potencial (JxV).....	65

4.3. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)	65
4.4. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-hidroxilado (rGO-OH)	66
4.5. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO) .	66
4.6. Procedimento geral de RMCs para a síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro- quinolínicos	67
4.7. Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para a síntese de derivados de 6-amino-2,4-diarilquinolinas.....	68
4.8. Procedimento geral de acoplamento (via Base de Shiff) e adsorção entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico	69
4.9. Procedimento geral para montagem de dispositivos solares de perovskita	70
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS.....	73
7. APÊNDICE	81

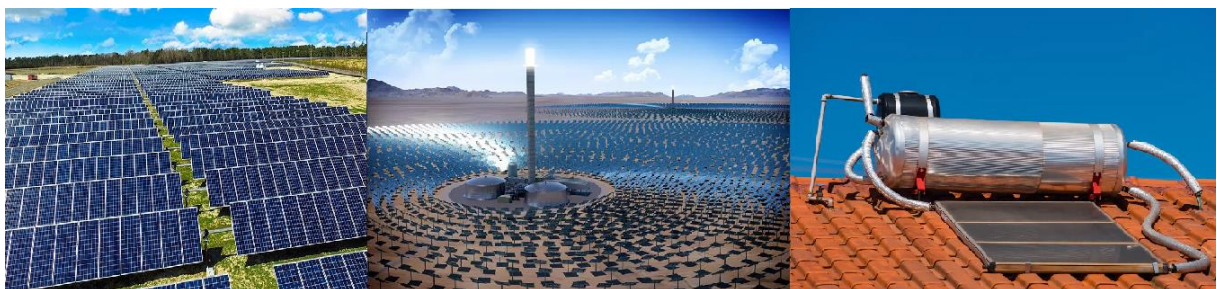
1. INTRODUÇÃO

1.1. Energia solar, irradiação solar e o potencial do Brasil

A energia solar é a energia derivada da radiação do sol, que pode ser convertida em formas úteis de energia, como eletricidade, calor e luz. A energia solar é renovável, limpa e abundante, tornando-se uma alternativa atraente aos combustíveis fósseis poluentes e tradicionais (RSC, 2014; IEA, 2011).

Existem várias maneiras de aproveitar a energia solar, como a fotovoltaica (*photovoltaics*-PV), a energia solar concentrada (*concentrated solar power*-CSP) e aquecimento solar de água (*solar water heating*-SWH) (Figura 1). A tecnologia fotovoltaica, que é o foco deste trabalho, é utilizada para converter a luz solar diretamente em eletricidade por meio de células solares. Já a tecnologia de energia solar concentrada usa espelhos ou lentes para focar a luz do sol em uma pequena área, criando calor que é usado para gerar eletricidade. Por último, a tecnologia de aquecimento solar de água utiliza o calor do sol para aquecer este líquido para uso doméstico ou industrial (MARTIN, 2005; WERNER, 2006).

Figura 1: Painéis fotovoltaicos, concentrador de energia solar e aquecimento solar de água.



Fonte: montagem autoral (2023). Ilustrações: MIT, SolarReviews e CNET.

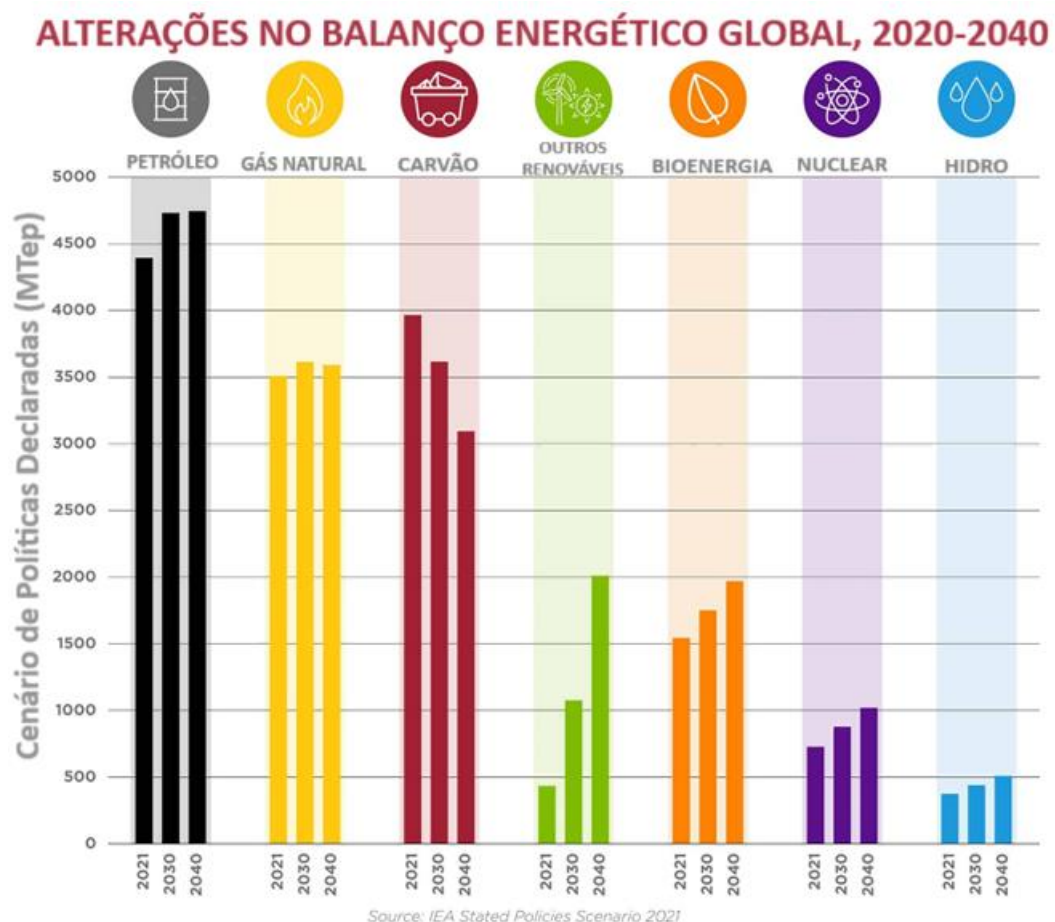
No entanto, a energia solar também tem algumas limitações. Ela depende das condições meteorológicas e requer uma grande área para produzir quantidades significativas de eletricidade. O custo das tecnologias de energia solar também tem sido uma barreira para a adoção generalizada, embora o seu custo tenha diminuído significativamente nos últimos anos devido aos avanços tecnológicos e ampliação de sua escala na economia global (RAUGEI, 2018; MILLS, 2014). Desde a primeira célula

solar prática de silício demonstrada pela Bell Lab em 1954 (CHODOS, 2009) ao custo de US\$ 300/W, tivemos reduções significativas: US\$ 115,30/W em 1975; US\$ 2,15/W em 2010 e US\$ 0,27/W em 2021 (AVENSTON, 2023).

Apesar da melhora nos custos, o desafio continua, pois a demanda mundial por energia solar continua a crescer, e muitos países estão investindo em tecnologias de conversão de energia solar e outras fontes renováveis para produção de energia elétrica, buscando atender às suas necessidades energéticas e reduzir suas emissões de carbono. Prevê-se uma grande mudança na opção pelo uso de carvão (de 4000 MTep em 2021 para pouco mais de 3000 MTep em 2040), em favor de outras fontes renováveis, incluindo a tecnologia fotovoltaica (de 500 MTep em 2021 para 2000 MTep) (Figura 2).

Figura 2: Mudanças na matriz energética global, 2020 – 2040.

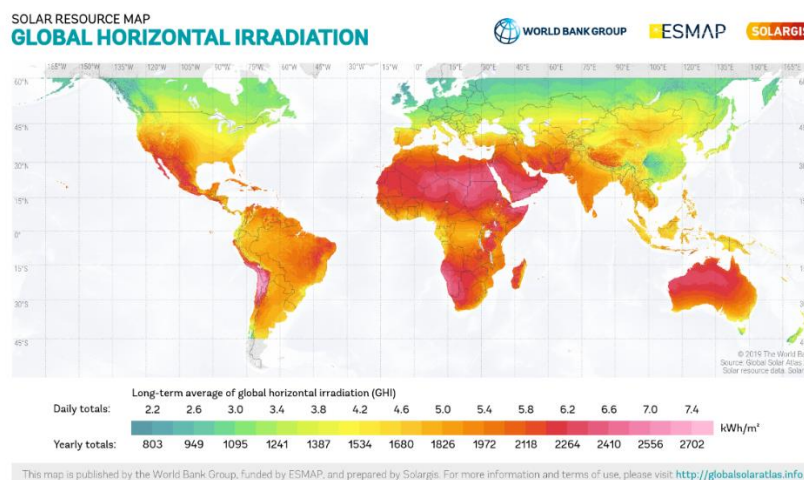
(MTep: Milhões de toneladas de equivalente de petróleo)



Fonte: IEA 2021, tradução autoral.

Para o bom funcionamento de uma célula fotovoltaica, a irradiação solar é matéria-prima e variável imprescindível. Também conhecida como insolação solar, refere-se à quantidade de radiação solar que atinge uma área específica na superfície da Terra (Figura 3). A irradiação solar é normalmente medida em unidades de watts por metro quadrado (W/m^2) ou quilowatts/hora por metro quadrado por dia ($\text{kWh/m}^2/\text{dia}$) (BOXWELL, 2012).

Figura 3: Irradiação horizontal global
(totais diários e anuais da média de longo prazo da irradiação horizontal global em kWh/m^2)



Fonte: Global Solar Atlas 2.0 (2019)

A irradiação solar é um importante parâmetro para muitas aplicações relacionadas à energia solar, incluindo o projeto e operação de usinas de energia solar e a estimativa do potencial de geração de energia solar em um local específico. Também é usado em meteorologia e climatologia para estudar o balanço energético da Terra e entender os efeitos da radiação solar na atmosfera e no clima (RENNO, 2013).

A quantidade de irradiação solar que um determinado local recebe depende de uma variedade de fatores, incluindo latitude, clima, altitude e padrões climáticos. Os níveis de irradiação solar também podem variar ao longo do dia, com níveis de pico geralmente ocorrendo por volta do meio-dia, quando o sol está “a pino”, ou em zênite (INEICHEN, 1999).

Em 2009, a NASA mediu a intensidade média da energia solar que chega ao topo da atmosfera diretamente voltada para o Sol (à distância média entre a Terra e o

Sol é de cerca de 150 milhões de quilômetros). Os incríveis 1.360 watts por metro quadrado aferidos são energia suficiente (por 1h) para manter um refrigerador ligado por um dia todo. (NASA, 2009)

O Brasil possui um enorme potencial solar devido à sua localização geográfica, próximo ao equador e com vastas áreas de terras que recebem altos níveis de radiação solar durante todo o ano. Segundo o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), o Brasil tem uma média de 2.200 horas de sol por ano, com algumas regiões atingindo até 3.000 horas de sol anualmente. De fato, o Brasil recebe em média 5,5 kWh/m² de radiação solar por dia, e que se fosse convertido em energia elétrica nas eficiências atuais, corresponderia a aproximadamente 50.000 vezes a demanda anual do país tornando-se um dos países mais promissores do mundo para energia solar (LU, 2015) (Figura 4).

Figura 4: Irradiação normal direta no Brasil



Fonte: Global Solar Atlas 2.0 (2019).

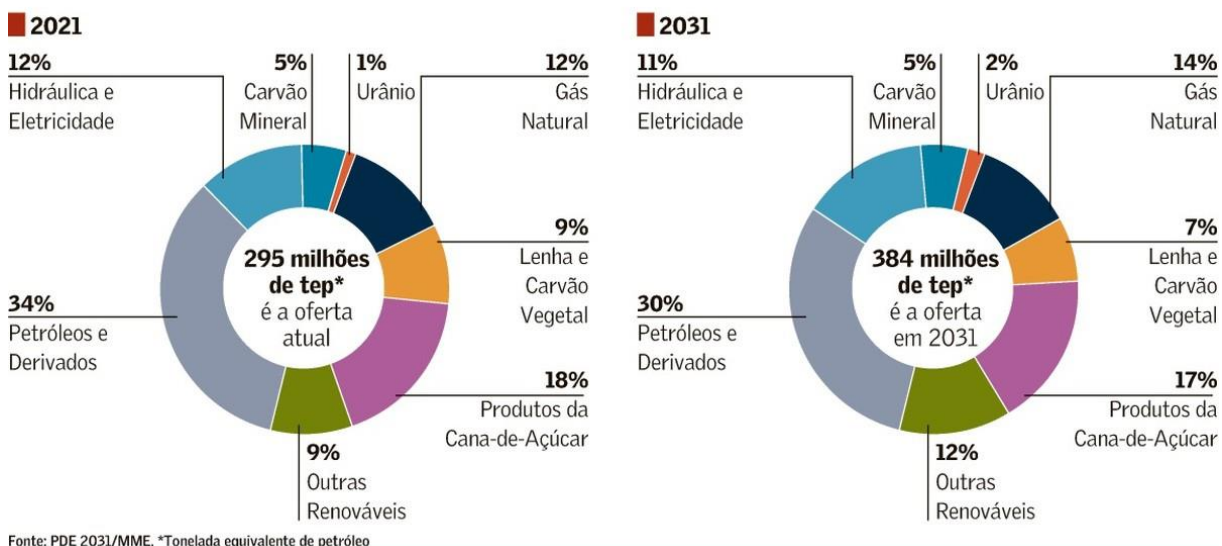
Conforme destacado na Figura 4, o potencial de energia solar do Brasil está concentrado na região nordeste do país, dentro do chamado “Cinturão Solar” (PIERRO, 2017), onde os níveis de radiação solar são os mais altos. Os estados da Bahia, Piauí e Ceará estão entre os mais promissores para energia solar, com altos níveis de radiação e grandes áreas planas adequadas para instalação de painéis solares. Ainda assim, mesmo o estado brasileiro com menor índice de radiação solar, Santa Catarina, é 30% maior do que a média da Alemanha, o país com maior produção e aplicação de dispositivos fotovoltaicos (RUMER, 2015; LETHEBY, 1862; KOEZUKA, 1987; REESE, 2004).

Apesar de ter um enorme potencial, a energia solar representa atualmente apenas uma pequena fração da matriz energética total do Brasil. O governo brasileiro reconheceu esse potencial e vem investindo pesadamente no desenvolvimento da energia solar nos últimos anos. O Brasil estabeleceu uma meta de atingir 7 GW de capacidade instalada de energia solar até 2024, o que seria um aumento significativo dos 4 GW de capacidade instalada a partir de 2021. Além disso, o último Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE) elaborado pelo Ministério de Minas e Energia do Brasil (MME) em 2022 prevê que 12% da matriz energética brasileira seja renovável até 2031 (MME, 2022) (Figura 5).

Figura 5: Matriz energética brasileira em expansão segundo Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE)

Matriz em expansão

Plano indica alta de 30% na oferta de energia em 10 anos



Fonte: PDE 2031/MME, Governo Federal (2022).

Numa breve análise da Figura 5, há uma previsão de aumento de aproximadamente 20 milhões de toneladas equivalentes de petróleo da demanda suprida pelas “Outras Renováveis”, onde se inclui a energia solar, de 2021 a 2031.

Vários projetos solares de grande porte já foram desenvolvidos no Brasil, incluindo o complexo solar de Pirapora, com capacidade total de 321 MW, e a usina solar de Nova Olinda, com capacidade de 292 MW. Além disso, o país implementou uma política de medição líquida, permitindo que proprietários e empresas vendam o excesso de energia solar de volta à rede, o que ajudou a aumentar a adoção dessa matriz limpa no país (EDF, 2024; CGN, 2024).

No geral, o potencial solar do Brasil é vasto e o país deu passos importantes para aproveitar esse potencial nos últimos anos. À medida que a tecnologia continua a melhorar e os custos diminuem, aliado ao desenvolvimento de células fotovoltaicas mais eficientes e baratas, espera-se que a energia solar se torne uma parte cada vez mais importante da matriz energética da nação nos próximos anos.

1.2. Células fotovoltaicas e células fotovoltaicas orgânicas

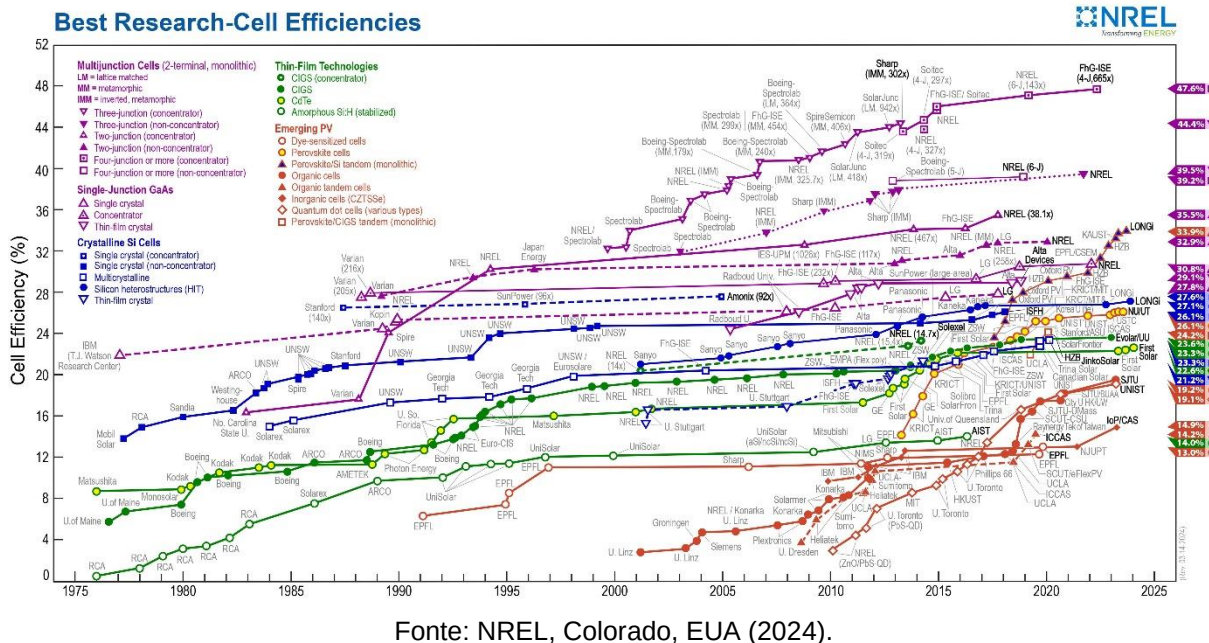
A procura por dispositivos de baixo custo com alta durabilidade ajudou no rápido desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica nos últimos anos. As células fotovoltaicas, também conhecidas como células solares, são dispositivos eletrônicos que convertem a luz solar diretamente em energia elétrica. Eles são normalmente feitos de materiais semicondutores, como o silício, e funcionam com base no efeito fotovoltaico, que é a capacidade de certos materiais em gerar corrente elétrica quando expostos à luz. Existem vários tipos de células solares desenvolvidas, como as células monocristalinas, policristalinas e de película fina, cada uma com suas próprias vantagens e desvantagens em termos de eficiência, custo e durabilidade (NREL, 2022).

As primeiras células solares foram feitas por Charles Fritts em 1890 (GÜMES, 2007, JUNG, 2016). Estas usavam selênio como semicondutor e uma fina camada de ouro para formação da junção. O modelo foi melhorado por Russell Ohl em 1941 (JUNG, 2016), que desenvolveu a primeira célula solar de silício, que hoje são conhecidas como células solares de primeira geração, que são constituídas por silício dopado p e n . Estes dispositivos foram tecnologia dominante na área comercial até o advento das células solares de multi-junção (KOEZUKA, 1987). A segunda geração de CS utiliza filmes finos de semicondutores. Muitos materiais podem ser empregados nestes dispositivos, tais como silício amorfo e policristalino e telureto de cádmio (MOULÉ, 2012). A tecnologia de filmes finos foi escolhida buscando reduzir a quantidade de material utilizado nestes dispositivos e consequentemente seus custos, entretanto, para sua produção são necessários equipamentos de alto custo e complexidade, além de alto-vácuo.

A terceira geração de CS são dispositivos com potencial de ultrapassar o limite de Shockley–Queisser de 31–41% de eficiência de conversão para células solares de “*single band gap*” (IEA, 2021). Dispositivos de terceira geração incluem: células solares de multi-camadas feitos a partir de silício amorfo e arseneto de gálio, dispositivos orgânicos e híbridos, tais como células solares sensibilizadas por corante (DSSC), células solares de perovskita e células solares orgânicas (CSO) e poliméricas. Atualmente, os dispositivos de única e multi-junção são os que apresentam maiores eficiências de conversão de energia, como por exemplo, o “FhG-

ISE(4-J,665x)” com 47,6% de eficiência (FRAUNHOFER, 2022), conforme pode ser observado no diagrama das CS, na Figura 6, e no Apêndice.

Figura 6: Melhores resultados de pesquisa para eficiência de células solares.



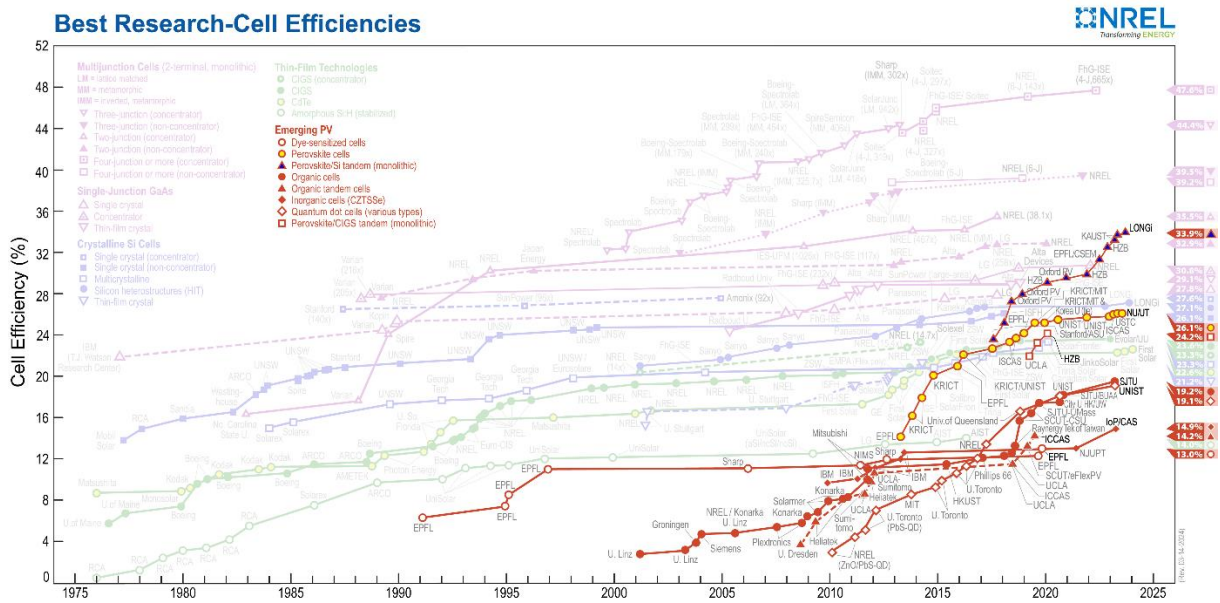
Dispositivos fotovoltaicos baseados em semicondutores orgânicos possuem os mesmos mecanismos de funcionamento que os dispositivos de semicondutores inorgânicos, porém, estes apresentam diferenças importantes devido às diferenças físicas dos semicondutores.

As CSO têm várias vantagens sobre as células solares inorgânicas tradicionais, incluindo menor custo e capacidade de serem fabricadas em substratos flexíveis, que permite a sua utilização em superfícies curvas ou irregulares, e o seu potencial de integração com materiais de construção ou vestuário. Eles também podem ser considerados mais verdes do que as células solares tradicionais, pois requerem menos energia para serem fabricados e podem ser produzidos com materiais mais sustentáveis. No entanto, eles também têm algumas desvantagens, incluindo menor eficiência em comparação com células solares inorgânicas e durabilidade limitada.

No geral, as células fotovoltaicas orgânicas são uma área promissora de pesquisa e desenvolvimento no campo da energia solar e têm o potencial de revolucionar a maneira como geramos e usamos energia renovável. A Figura 7 (também no Apêndice) traz novamente um diagrama de eficiência das CS, porém

agora destacando as “células solares emergentes” onde se incluem as CSO e as de perovskita. Pode-se destacar a “LONGi”, uma célula solar cristalina de silício-perovskita, com eficiência de 33,9% (LONGi, 2022).

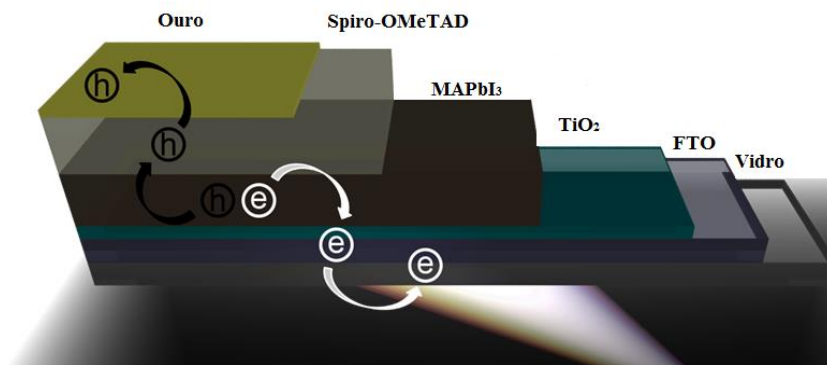
Figura 7: Melhores resultados de pesquisa para eficiência de “células solares emergentes”, incluindo as células solares orgânicas e de perovskita.



Numa arquitetura típica, descrita como convencional e demonstrada na Figura 8, cada camada desempenha um papel crucial na eficiência e funcionamento da célula solar de perovskita, desde a absorção da luz até a coleta e condução das cargas produzidas para a geração de energia elétrica. O processo se inicia pela passagem de luz pelo vidro que, além de ser transparente e permitir que a radiação prossiga pelas camadas subsequentes, é a base da célula solar, fornecendo suporte estrutural. O FTO (óxido de estanho dopado com flúor, do inglês: *fluorine-doped tin oxide*) auxilia na condução elétrica das cargas geradas pela célula solar, sendo um eletrodo transparente em contato com a camada de TiO_2 . Esta última atua como um material semiconductor que facilita a transferência de elétrons gerados pela absorção da luz solar na camada de MAPbI_3 (perovskita de metilamônio, chumbo e iodo, do inglês: *methylammonium lead iodide*) para o FTO, sendo denominado ETM (material transportador de elétrons, do inglês: *electron transport material*). A perovskita é a camada ativa da célula solar, responsável pela absorção eficiente da luz solar e pela

geração de pares de elétrons e “buracos” (éxcitons). Esses “buracos” têm seu transporte facilitado até a camada de ouro pelo material orgânico Spiro-OMeTAD, dessa forma sendo classificado como HTM (material transportador de buracos, do inglês: *hole transport material*). Por fim, a fina camada de ouro atua como eletrodo coletando os buracos provenientes da camada HTM aqui descrita, até a parte externa da célula solar (SMITH, 2008; IEA, 2012).

Figura 8: Arquitetura de uma célula solar de perovskita com spiro-OMeTAD: geração e transporte de cargas.



1.3. Material Transportador de Buracos (HTM)

Materiais transportadores de buracos são materiais que facilitam o movimento de "buracos" (os termos “lacunas”, “vacâncias”, “defeitos”, “furos” também são utilizados) carregados positivamente (deficiência de elétrons em um material), da camada de absorção de luz para o eletrodo, em um dispositivo eletrônico no estado sólido, onde podem ser coletados e usados na geração de uma corrente elétrica. Em dispositivos eletrônicos, como células solares, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e transistores, o movimento dos “buracos” é essencial para o funcionamento do dispositivo (SMITH, 2008, IEA, 2012; NREL, 2022).

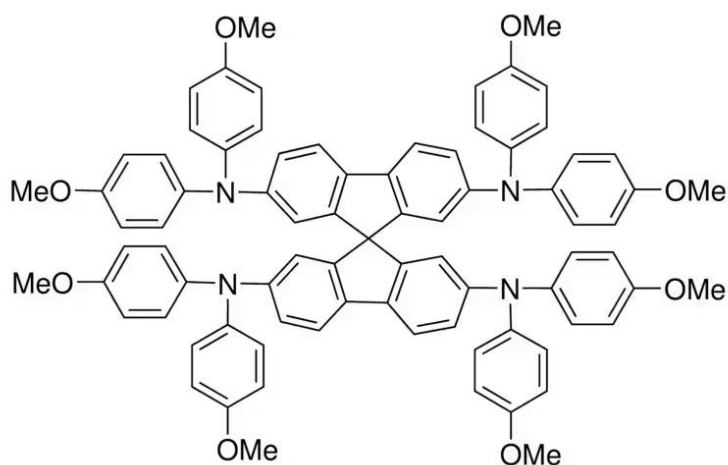
Os HTM são moléculas tipicamente conjugadas que possuem alta afinidade eletrônica e baixo potencial de ionização, permitindo que aceitem elétrons e doem “buracos”. Exemplos de HTM incluem os grupos de moléculas: estruturas de carbono, polímeros sulfurados e halogenados, ftalocianinas metálicas, triarilaminas e derivados

de arilamina pirogênica, compostos de quinolizino acridina, além de carbazóis; para ser mais específico, há moléculas já descritas na literatura como: sulfonato de poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), poli-3-hexiltiofeno (P3HT), poliestireno (PEDOT:PSS), spiro-OMeTAD e PTAA (politriarilamina). Esses materiais podem ser usados como dopantes ou como camada ativa em um dispositivo para facilitar a transferência dos “buracos” (ACIK, 2016; CHEM 2015; MA 2015).

A escolha do HTM é fundamental para a eficiência e estabilidade da célula solar, pois pode afetar fatores como transporte de carga, recombinação e alinhamento do nível de energia. Portanto, os pesquisadores estão trabalhando continuamente para desenvolver novos HTMs com melhor desempenho e estabilidade.

Apesar dos intensos esforços de pesquisa, o desempenho destes materiais para o transporte de buracos permanece estagnado, criando um grande obstáculo para melhorar a eficiência das células solares, uma vez que os melhores desempenhos são ainda observados com spiro-OMeTAD (Figura 9) ou em materiais similares (SHI, 2016). Consequentemente, buscar substitutos adequados ao spiro-OMeTAD com baixo custo de produção, facilidade de fabricação, alto desempenho, eficiência e estabilidade são tarefas urgentes para o futuro das CSO.

Figura 9: Molécula do spiro-OMeTAD (IUPAC: N2,N2',N2'',N2''',N7,N7',N7'',N7'''-Octakis(4-metóxfenil)-9,9'-spirobi[fluoreno]-2,2',7,7'-tetramina) um dos HTM mais tradicionais empregados.



Fonte: Autoral (2024).

Portanto, novos materiais têm sido preparados buscando alcançar melhor desempenho e alta eficiência. Várias estratégias são investigadas e uma delas é o ancoramento de grupos funcionais em substratos inorgânicos e orgânicos

(BOUSQUET, 2014). Com o ancoramento de diferentes grupos orgânicos é possível adequar o material para o transporte de elétrons ou buracos (tipo n ou p) e ainda adequar os níveis de energia para cada aplicação desejada.

1.4. Grafeno, óxido de grafeno e seus derivados

O grafeno é um material bidimensional feito de uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal. O material foi isolado pela primeira vez em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov na Universidade de Manchester, no Reino Unido, pelo qual receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010. O grafeno possui várias propriedades únicas que o tornam atraente para uma ampla gama de aplicações. É o material mais fino que existe e tem uma alta área superficial, condutividade elétrica e resistência mecânica. O grafeno também é impermeável a gases e líquidos, tornando-o útil em aplicações como revestimentos de barreira (NOVOSELOV, 2007).

As aplicações potenciais do grafeno incluem a eletrônica, onde pode ser usado em transistores mais rápidos e eficientes, bem como em telas flexíveis e transparentes. O material também está sendo investigado para uso em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, onde sua alta área de superfície e condutividade elétrica podem melhorar o desempenho. Além disso, o grafeno tem aplicações potenciais em áreas como filtragem de água, biomedicina e sensores, catálise e células de combustível. Em aplicações biomédicas, o grafeno está sendo explorado como plataforma para entrega de medicamentos, engenharia de tecidos e biossensores (LI, 2015).

Embora o grafeno tenha muitas aplicações potenciais, ainda há desafios a serem enfrentados em termos de produção em larga escala, custo e desenvolvimento de técnicas de fabricação escaláveis. No entanto, o grafeno é um material altamente promissor com potencial para revolucionar uma série de aplicações.

O óxido de grafeno (GO) é um derivado do grafeno que é produzido pela oxidação do mesmo. O GO tem uma área de superfície maior que o grafeno e contém

grupos funcionais oxigenados em sua superfície, como grupos hidroxila, etoxila, carbonila e carboxila, o que o torna altamente hidrofílico e dispersível em água.

Existem muitos derivados de GO, como: pontos quânticos de óxido de grafeno (GOQDs), aerogel de óxido de grafeno (GOA), nanofitas de óxido de grafeno (GONRs) e o protagonista deste trabalho: o óxido de grafeno reduzido (rGO) (WU, 2016; WU 2017; LIU, 2016).

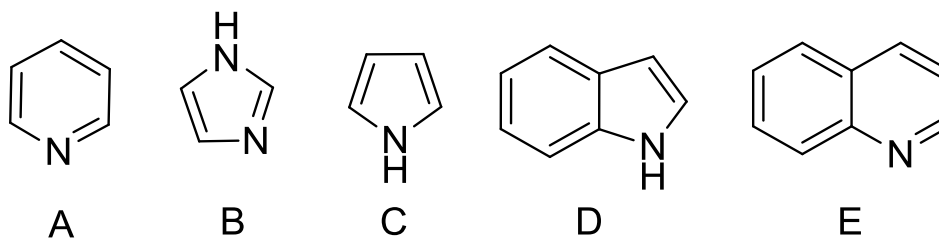
Ao reduzir o teor de oxigênio do GO forma-se o rGO, aumentando sua condutividade elétrica. O rGO retém muitas das propriedades do grafeno e do GO, mas com os benefícios adicionais de maior dispersibilidade em solventes e melhor compatibilidade com outros materiais. O rGO tem maior condutividade elétrica e área de superfície reduzida em comparação com o GO, tornando-o útil em aplicações como dispositivos de armazenamento de energia e dispositivos eletrônicos. rGO pode ser facilmente funcionalizado com outras moléculas, como derivados de amina, tornando-o útil em uma variedade de aplicações como a ancoragem e ampliação da estrutura π -doador-receptor orgânica.

1.4. Compostos orgânicos aza-heterocíclicos e a quinolina

Os compostos orgânicos aza-heterocíclicos são uma classe de compostos orgânicos que contêm um ou mais átomos de nitrogênio dentro de uma estrutura cíclica. Esses compostos são amplamente encontrados na natureza e usados em química orgânica. Eles têm uma ampla gama de aplicações nas indústrias farmacêutica, agroquímica e de materiais, sendo um importante material de partida para a síntese orgânica.

Os compostos aza-heterocíclicos são categorizados com base no número de átomos de nitrogênio no anel heterocíclico, bem como na natureza do(s) outro(s) heteroátomo(s) no anel. Alguns compostos azaheterocíclicos comuns incluem: piridina (A), imidazol (B), pirrol (C), indol (D), quinolina (E), dentre outros (Figura 10).

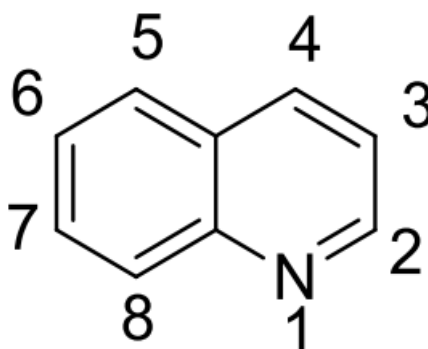
Figura 10: Exemplos de compostos azaheterocíclicos, piridina (A), imidazol (B), pirrol (C), indol (D), quinolina (E)



Fonte: Autoral (2023).

A quinolina é um composto orgânico heterocíclico aromático com a fórmula química C_9H_7N . Em sua estrutura básica a quinolina (1-aza-naftaleno ou benzo[b]piridina) apresenta um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico (Figura 11). É um líquido oleoso incolor a amarelado que possui um odor característico e forte, semelhante ao do benzeno. O aza-heterocíclico é solúvel em muitos solventes orgânicos, mas insolúvel em água. A quinolina é um material de partida importante na síntese de uma ampla gama de produtos químicos, incluindo corantes, produtos farmacêuticos e agroquímicos (SMITH, 2022).

Figura 11: Estrutura básica da Quinolina (IUPAC: 1-benzazina, 1-azanaftaleno ou benzo[b]piridina)



Fonte: Autoral (2023).

A quinolina ocorre naturalmente no alcatrão de hulha, em certos tipos de solo e também é produzida pela destilação seca de materiais orgânicos, como ossos, carvão e petróleo. Foi isolado pela primeira vez do alcatrão de hulha em 1834 por Friedlieb Ferdinand Runge, um químico alemão (PANDEYA 2011).

Na medicina, os derivados da quinolina têm sido usados para tratar malária, com drogas como a quinina e cloroquina (VLAHOV1990), lúpus e artrite, entre outras condições. Os derivados da quinolina também possuem propriedades anti-inflamatórias (PELLERANO, 1990) e antitumorais (KOCIUBINSKA, 2002; JOSEPH, 2002), sendo investigados quanto ao seu uso potencial na terapia do câncer.

Por fim, a quinolina é forte aceptor de elétrons com alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes. Devido as suas excelentes propriedades, os derivados quinolínicos geram materiais altamente eficientes no transporte de elétrons (DUMOUNCHEL, 2003; ARISAWA, 2001; CHO, 2000), bem como fluoróforos (BRIDHKOTI, 2011), semicondutores orgânicos (NEDELTCHEV, 2010), sondas fluorescentes (SHENG 2008; JUNG, 2009; LARAS, 2012), OLEDs (KIM, 2005) e DSSCs (SZAFRANIEC-GOROL, 2015; CHOI, 2010; GANESAN, 2014).

Por fim, neste trabalho, buscou-se a investigação da síntese de novos materiais transportadores de buracos constituídos por derivados de aza-heterocíclicos e com estrutura π -doador-receptor, como ligantes, enxertados em óxido de grafeno reduzido (rGO) e avaliar sua eficácia em CSO.

2. OBJETIVOS

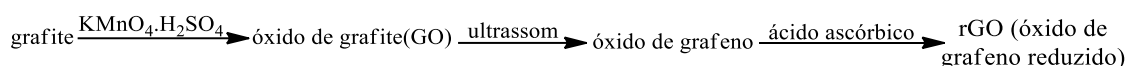
Este projeto teve como objetivo desenvolver um novo material que apresentasse as características físicas e químicas dos derivados quinolinos acoplados ao óxido de grafeno reduzido (RGO), para aplicar como material transportador de buraco (HTM) em células solares orgânicas. Diante disto, foram sintetizados diferentes compostos quinolínicos, através de reações multicomponentes (RMC), os quais foram acoplados ao óxido de grafeno reduzido, que possuía em sua estrutura a função aldeído (rGO-CHO), através da formação de uma ligação imina, propiciando uma extensão da conjugação eletrônica de todo o sistema. A caracterização física e química de todos os compostos sintetizados, bem como a aplicação destes em CSO também foi um dos objetivos deste trabalho.

3. ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO) e seus derivados

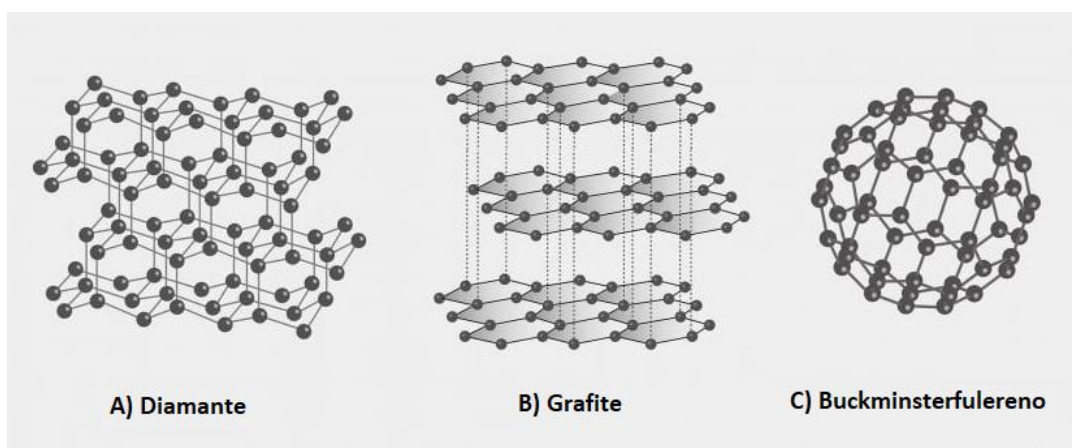
Inicialmente, o rGO pode ser sintetizado por meio da exfoliação oxidativa do pó de grafite utilizando permanganato de potássio e ácido sulfúrico, seguido por sua redução química com ácido L-ascórbico (Esquema 1) (ABDOLHOSSEINZADEH, 2015).

Esquema 1: Síntese do óxido de grafeno reduzido



Segundo a literatura, o rGO é um análogo ao grafite possuindo defeitos estruturais, devido a uma redução não tão efetiva. Em contraste com algumas aplicações onde estas podem ser prejudiciais, para utilização em HTMs estes defeitos são responsáveis por uma melhor e mais eficiente transmissão de cargas, elétrons e buracos, além de minimizar as perdas na recombinação destes, proporcionando correntes elétricas (MADSUHA, 2019).

Figura 12: Formas alotrópicas do carbono, com destaque para o grafite (B), precursor do grafeno e seus derivados.



Fonte: Dezeen (2021).

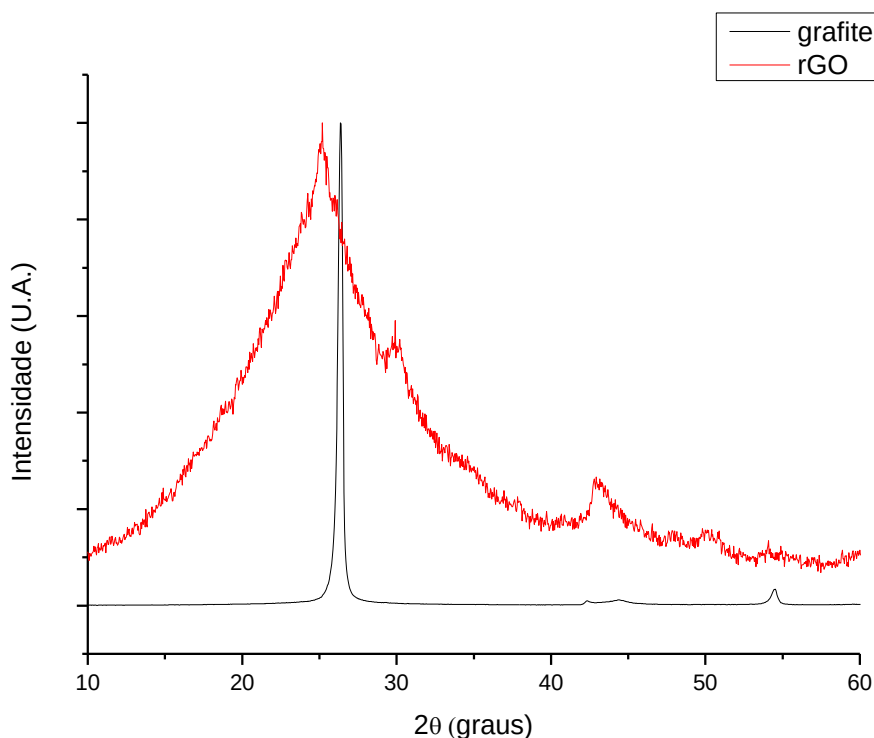
A estrutura do grafite (Figura 12 [B]) é composto por diversas camadas de grafeno ligadas por forças de van der Waals (linhas pontilhadas), a inserção de grupos

funcionais contendo oxigênio na etapa de oxidação aumenta a distância entre as camadas, enfraquecendo as forças intermoleculares e facilitando sua separação. Esse processo é lento, já que as camadas mais internas são menos suscetíveis a oxidação, assim o método escolhido utiliza-se de um tratamento por ultrassom, que esfolia mais rapidamente as camadas oxidadas, liberando as camadas mais internas para sofrer a oxidação. O ácido L-ascórbico além de servir para reduzir o óxido de grafeno, também reduz os íons $Mn(IV)$ insolúveis em água restantes da oxidação em íons $Mn(II)$, que são solúveis em água e podem assim ser facilmente separados do rGO (ABDOLHOSSEINZADEH, 2015).

A síntese do rGO foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 4.3 deste trabalho, partindo de 3,000 g de grafite. Obteve-se 2,8109 g de rGO. Devido à redução incompleta do óxido de grafeno pelo ácido L-ascórbico, é difícil saber a estrutura exata do rGO obtido, e dessa forma foi calculado o rendimento da reação através da massa obtida, sendo este de 93,7% em massa de rGO.

O rGO obtido foi caracterizado através da técnica de difração de raios X (DRX) (Figura 13).

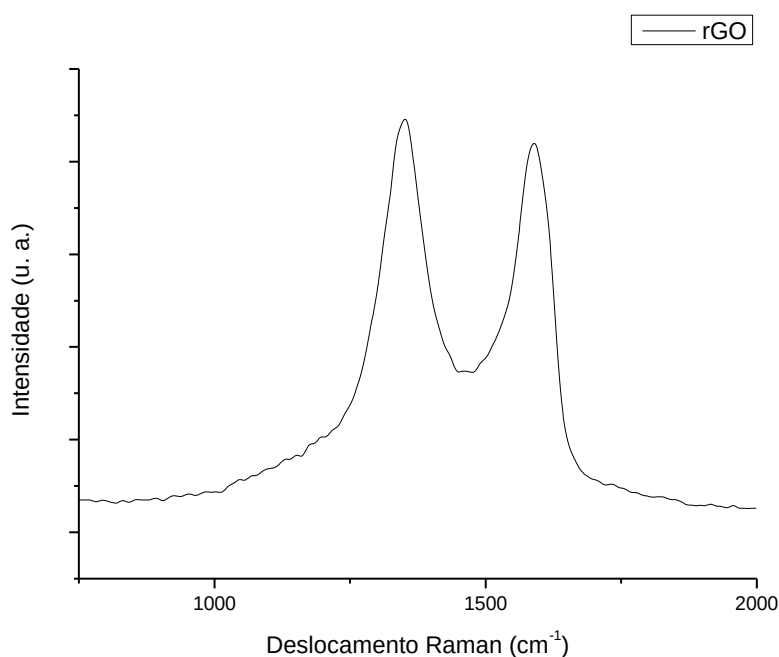
Figura 13: Difratoograma de raios X do grafite e do rGO



Observa-se na Figura 13 que houve uma modificação estrutural, pois enquanto o grafite possui uma estrutura cristalina, o rGO apresenta apenas um baixo grau de cristalinidade, com uma estrutura predominantemente amorfa. Apesar disso, é possível notar alguns picos remanescentes, que são indicativos da redução incompleta, como esperado. Isso indica a presença de grupos oxigenados (ácidos, aldeídos e álcoois) e defeitos na estrutura, importantes para a característica semicondutora desejada no rGO.

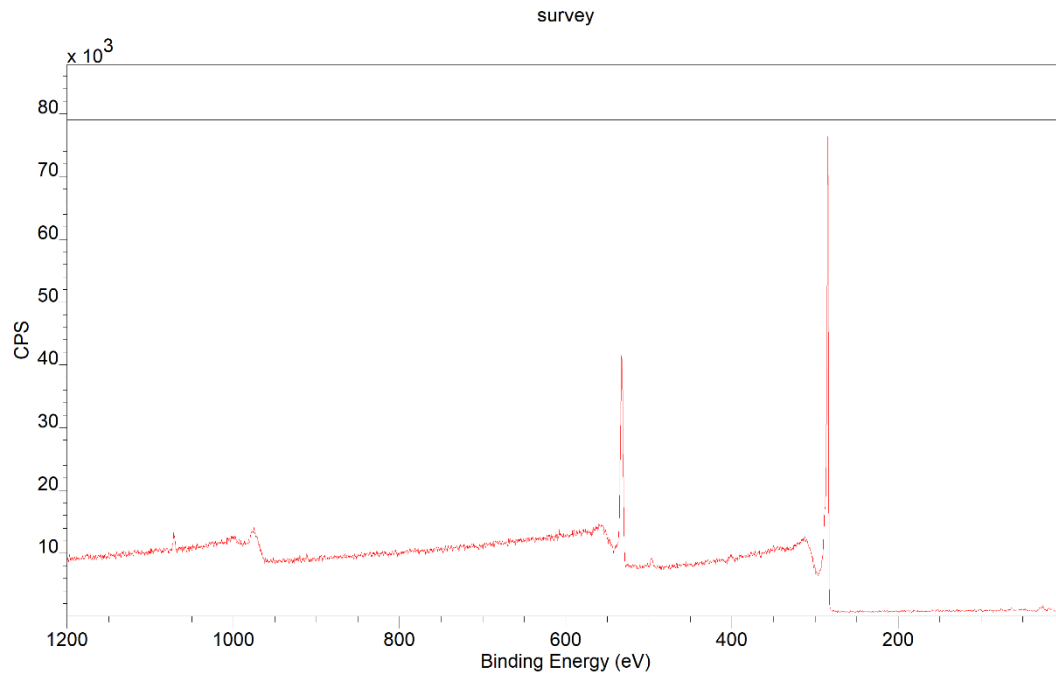
O rGO também foi caracterizado por espectroscopia Raman (Figura 14), onde pode-se observar que o espectro apresenta o comportamento esperado, possuindo a banda G (em 1.500 cm^{-1}) referente ao único espalhamento Raman de primeira ordem permitido, e comum nos compostos de carbono com orbitais sp^2 ; e a banda D, referente a um processo ressonante duplo de segunda ordem entre pontos K não equivalentes na zona de Brillouin do grafeno, envolvendo um fônon e um defeito na estrutura. Dessa forma, os defeitos presentes na estrutura, tanto os grupos funcionais oxigenados inseridos durante a etapa de oxidação, quanto os defeitos formados na etapa de redução, aumentam a intensidade da banda D. A banda D apresenta um pico em 1.350 e a banda G em 1589 , com uma razão $I_D/I_G = 1,06$, o que indica uma grande quantidade de defeitos na estrutura, mesmo após a redução, conforme o desejado (FRANK, 2012).

Figura 14: Espectro Raman do rGO.



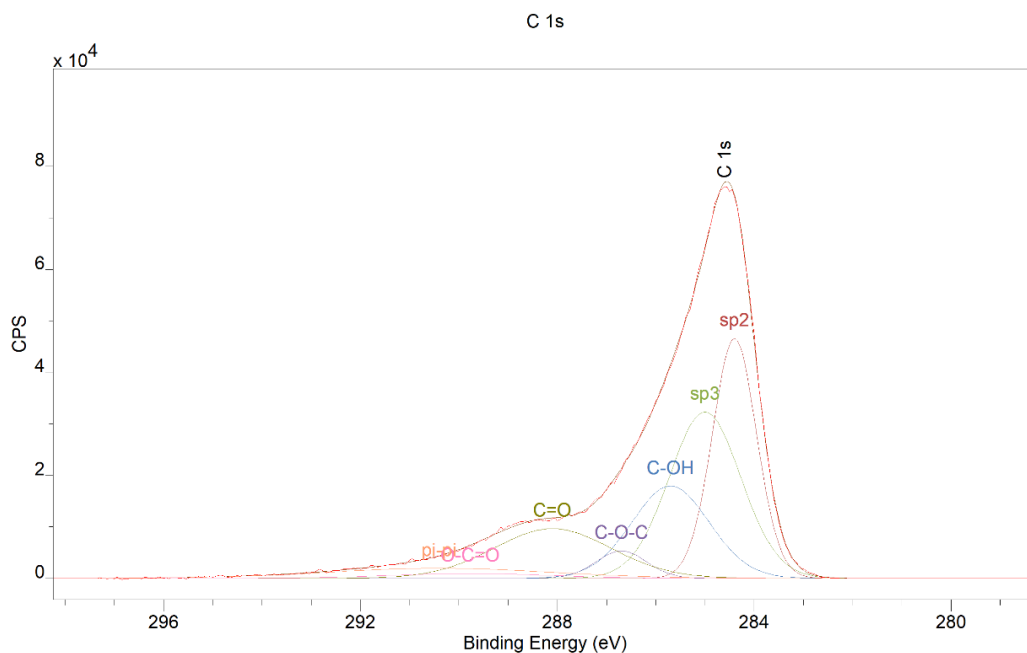
Foi realizada a caracterização do rGO através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (Figura 15). Observa-se no espectro de XPS do rGO os picos correspondentes ao carbono (C 1s) em 284.8 eV e ao oxigênio (O 1s) em 532 eV.

Figura 15: Espectro XPS do rGO.



Foi feita a deconvolução dos picos sobrepostos do C1s (Figura 16), de acordo com as espécies de carbono encontradas na literatura (KOVITUN, 2019).

Figura 16: Espectro XPS de alta resolução do pico C 1s do rGO.



Observa-se no espectro do C1s do rGO um pico referente aos carbonos sp² presentes na estrutura do grafeno, mas também um pico dos carbonos sp³, que indicam a presença de defeitos, que diferencia o grafeno do rGO. Também estão presentes os picos referentes aos grupos oxigenados (álcoois, éteres, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos) que permanecem na estrutura devido à redução incompleta do óxido de grafeno a rGO.

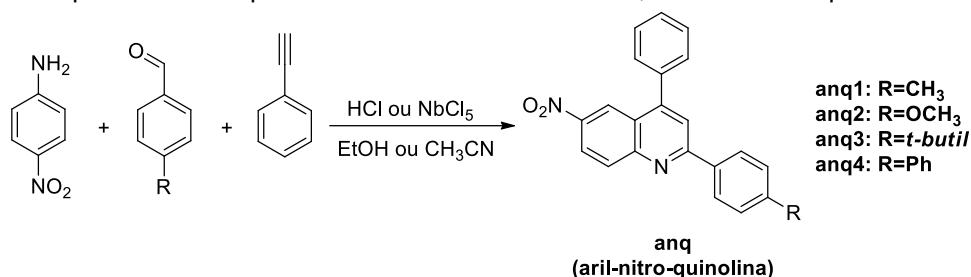
3.2. Síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos

Previamente, este grupo de pesquisa já havia otimizado e publicado artigos em relação à síntese de derivados quinolínicos (DOS SANTOS, 2019). Não obstante, recentemente, foi desenvolvido rota alternativa e mais verde utilizando etanol como solvente e ácido clorídrico como catalisador (MARTINS, 2022), ao invés dos tradicionais acetonitrila e pentacloreto de nióbio, respectivamente. Este trabalho se utilizou de ambas as rotas, porém priorizando o procedimento utilizando o NbCl₅ como catalisador sempre que este estava disponível, pois gerou melhores rendimentos

reacionais. Foram sintetizados quatro derivados quinolínicos utilizando substituintes alquilícos normais e ramificados ($R=CH_3$ e $R=t\text{-butil}$); arílico ($R=Ph$) e metóxi ($R=OCH_3$) com potencial aplicação doador- π -aceptor em rGO e, como consequência, como HTMs em células solares orgânicas.

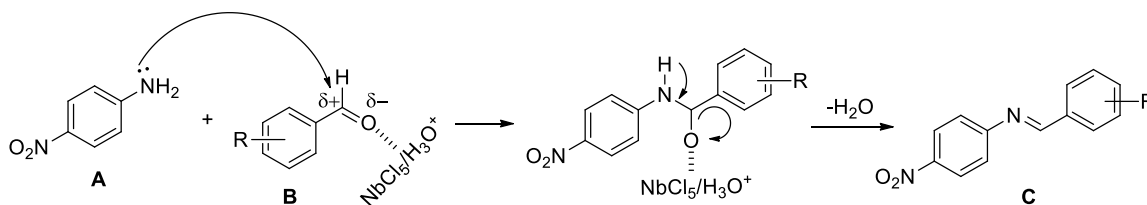
O Esquema 2 apresenta o resumo reacional para as RMC realizadas.

Esquema 2: RMC para a síntese de derivados de 2,4-diaril-6-nitro-quinolinas.



Mecanicamente, a RMC para a síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos ocorre inicialmente pela formação de uma base de *Schiff in situ* entre o derivado de anilina (**A**) e o derivado de aldeído (**B**) na presença do $NbCl_5/H_3O^+$ formando uma imina (**C**) (Esquema 3).

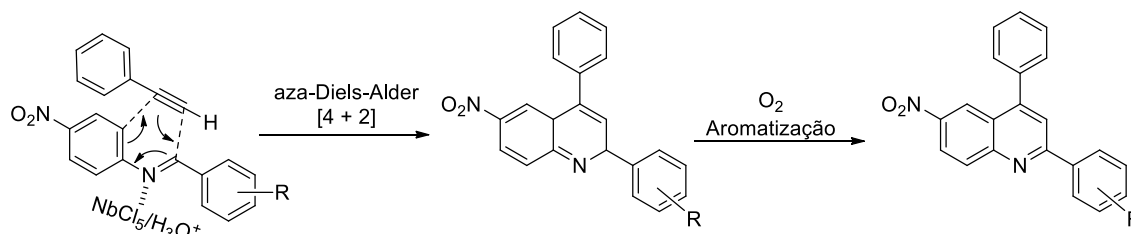
Esquema 3: Mecanismo da formação da base de Schiff entre p-nitroanilina e derivados do benzaldeído.



Posteriormente esta imina (dieno) formada no Esquema 3 (C) acima sofre uma reação de aza-Diels-Alder com o fenilacetileno (dienófilo), que também está coordenado a uma espécie $H_3O^+/NbCl_5$ por meio da ligação tripla, atuando como um ácido de Lewis. Os ácidos de Lewis agem nas reações orgânicas diminuindo a diferença entre as energias dos orbitais HOMO e LUMO. Dessa forma, a energia do LUMO desse dienófilo é diminuída resultando em uma mais forte sobreposição (interação) com o HOMO do dieno, ocorrendo assim uma cicloadição $[4 + 2]$, gerando o intermediário, que sofre uma aromatização, pela perda de um H, na presença do

próprio gás oxigênio do ar atmosférico, promovendo a formação da 2,4-diaril-6-nitro-quinolina. O mecanismo de reação pode ser visto no Esquema 4.

Esquema 4: Mecanismo de reação aza-Diels-Alder entre a Base de Schiff e o fenilacetileno formando os derivados aril-nitro-quinolínicos.



A possibilidade de mecanismo via acidez do hidrogênio acetilênico foi descartada por Bartolomeu e colaboradores que investigaram esta reação com a utilização do fenilacetileno deuterado (BARTOLOMEU, 2018).

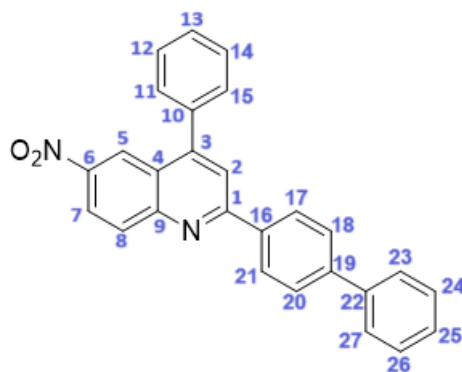
A Tabela 1 a seguir, descreve os resultados de rendimentos obtidos para as sínteses:

Tabela 1: Rendimentos isolados obtidos dos derivados aril-nitro-quinolínicos sintetizados utilizando NbCl_5 como catalisador e acetonitrila como solvente

Derivado aril-nitro-quinolínico	Rendimento Isolado
anq1	38,6%
anq2	40,5%
anq3	31,1%
anq4	36,4%

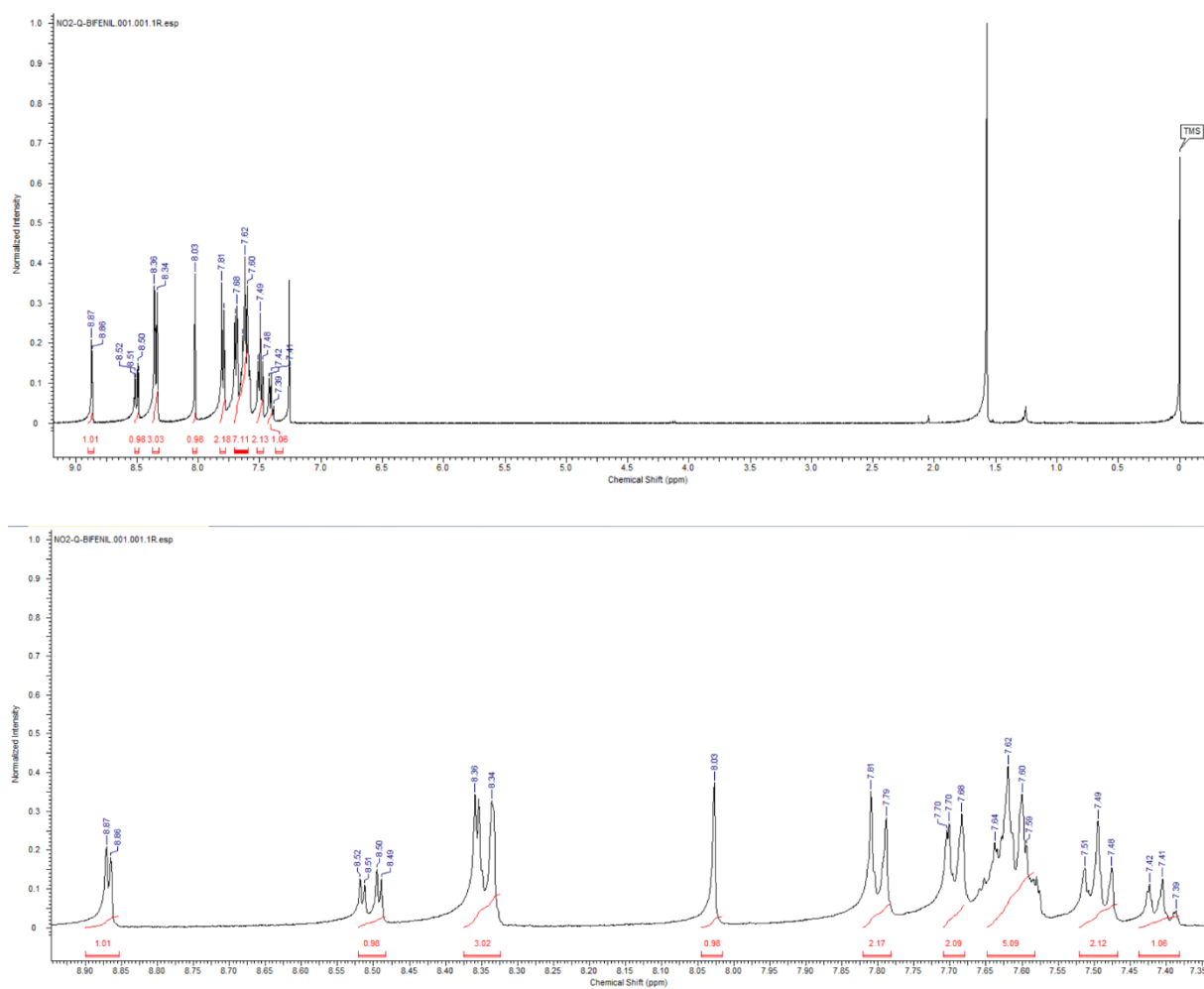
Os derivados de 2,4-diaril-6-nitro-quinolina foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C . Devido à grande similaridade entre os compostos quinolínicos, abaixo é apresentado os espectros do **composto anq4** (Figura 17). Os demais se encontram no Apêndice deste trabalho.

Figura 17: Numeração do composto **anq4** para fins de atribuição



O espectro de RMN ^1H e ^{13}C do composto anq4 são mostrados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18: Espectro de RMN ^1H do composto anq4 (NO_2 -Q-p-bifenil)



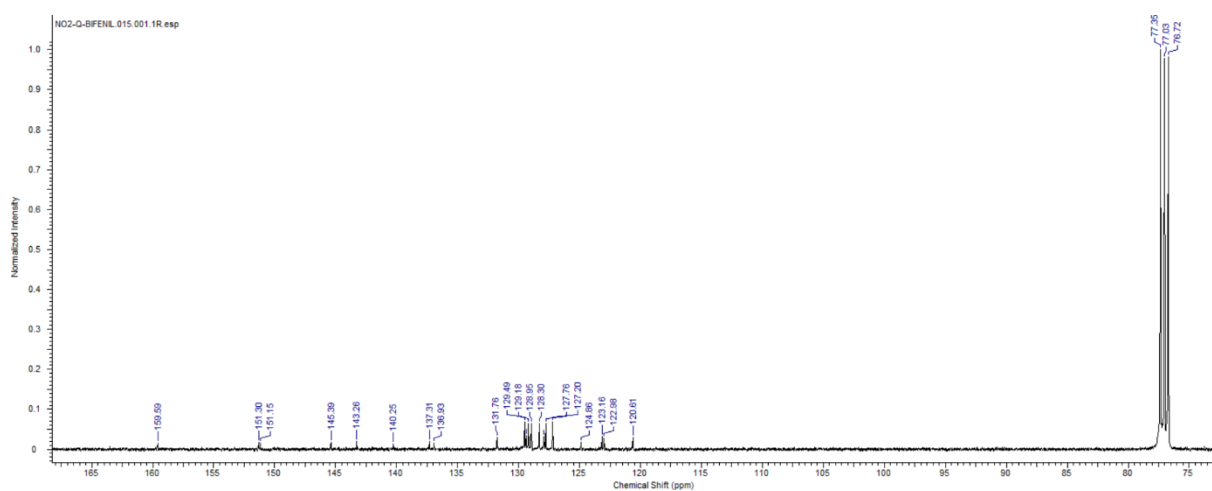
Analisando o espectro de RMN de ^1H do composto **anq4**, observa-se no deslocamento de 8,87 ppm, um dubleto (d), atribuído ao hidrogênio na posição indicada em H5, com valor de constante de acoplamento J de 4 Hz, integrando para 1 hidrogênio. Em 8,50 ppm, um duplo dubleto (dd), atribuído ao hidrogênio na posição indicada em H7, com valor de constante de acoplamento $J_1=J_2=4$ Hz, integrando para 1 hidrogênio. Já em 8,35 ppm, um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas em H8, H17, H21, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 3 hidrogênios. No deslocamento de 8,03 ppm tem-se um singleto (s), atribuído ao hidrogênio na posição indicada em H2, integrando para 1 hidrogênio. Em 7,80 ppm, um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas em H11 e H15, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 2 hidrogênios. Já em 7,70 ppm, um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas em H18 e H20, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 2 hidrogênios. No deslocamento de 7,61 ppm, tem-se o único multiplete (m) atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas do H23 ao H27, integrando para 5 hidrogênios. Quase finalizando, em 7,49 ppm aparece um duplo-dubleto (dd), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas de H12 e H14, com valor de constante de acoplamento $J_1= 8,0$ Hz e $J_2= 4,0$ Hz, integrando para 2 hidrogênios. Por fim, tem-se em 7,41 ppm, um dupl-dubleto (dd) atribuído a hidrogênio na posição indicada de H13, com valor de constante de acoplamento $J_1= 4,0$ Hz e $J_2= 8,0$ Hz, integrando para 2 hidrogênios.

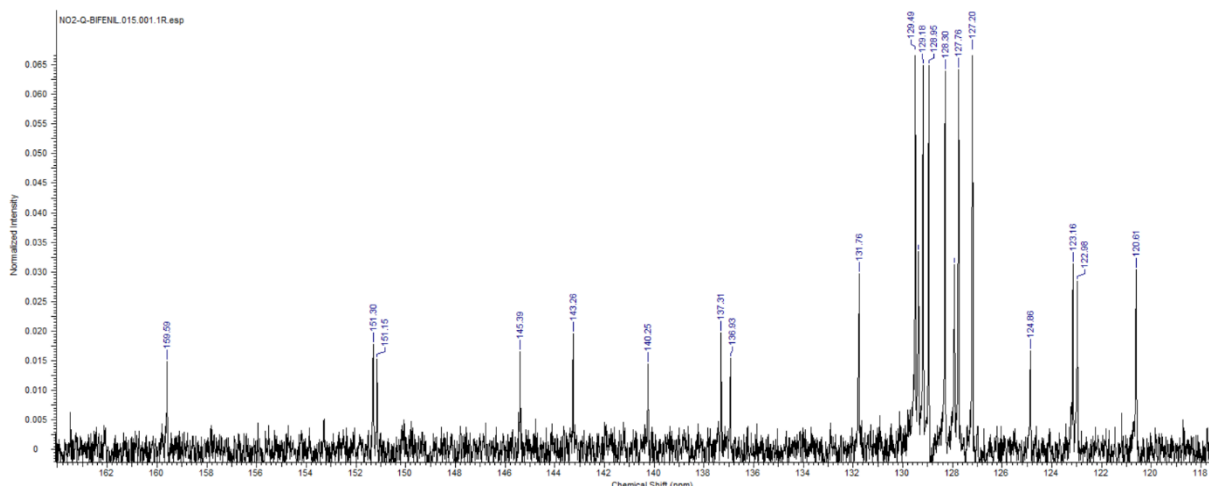
Na Tabela 2 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **anq4**.

Tabela 2: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **anq4**.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	Integração	J (Hz)
8,87	H5	d	1	4,0
8,50	H7	dd	1	$J_1=J_1=4,0$
8,35	H8, H17, H21	d	3	8,0
8,03	H2	s	1	-
7,80	H11, H15	d	2	8,0
7,70	H18, H20	d	2	8,0
7,61	H23-H27	m	5	-
7,49	H12,H14	dd	2	$J_1=8,0,$ $J_2=4,0$
7,41	H13	dd	1	$J_1=4,0,$ $J_2=8,0$

Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C do composto **anq4** (NO_2 -Q-p-bifenil)





Analisando o espectro de RMN de ^{13}C do composto anq4, pode-se observar em 159,6 ppm, o sinal referente ao carbono do núcleo quinolínico (posição 2) ligado duplamente ao nitrogênio em C1. Depois temos dois sinais bem próximos, um em 151,3 e outro em 151,1 ppm que se referem a carbonos do núcleo quinolínico não ligados a hidrogênios, o C3 e C9, respectivamente. No deslocamento de 145,4 ppm tem-se o carbono diretamente ligado ao grupo nitro em C6. Os deslocamentos 143,3 e 140,2 ppm se referem a carbonos de ambiente semelhante, que são os carbonos C22 e C19, respectivamente, que não possuem hidrogênios e conectam núcleos aromáticos mais afastados do núcleo quinolínico. O deslocamento em 137,2 ppm tem ambiente semelhante ao caso anterior também, com exceção que este carbono se refere ao C10 e está mais próximo ao núcleo quinolínico. Em 136,9 ppm, repete-se o ambiente semelhante das duas últimas atribuições, porém o C16 é o carbono mais próximo do nitrogênio quinolínico destes. No deslocamento de 131,8 ppm temos o C8, carbono do núcleo quinolínico que possui um hidrogênio. Entre 127,2 e 129,5 ppm temos os carbonos aromáticos ligados a hidrogênios que são os C11-C15; C17, C18, C20, C21; C23-C27. Já os deslocamentos em 124,9 e 123,2 ppm temos o C5 e C7 que possuem ambientes semelhantes, são carbonos do núcleo quinolínico, que possuem um hidrogênio e são vizinhos ao carbono ligado ao grupo nitro. Em penúltimo, no deslocamento de 123,0 ppm tem-se o C4, um carbono condensado do núcleo quinolínico não vizinho ao nitrogênio. Por fim, em 120,6 ppm, temos o C2, que é um carbono do núcleo quinolínico que possui um hidrogênio e é vizinho de carbonos fenílicos.

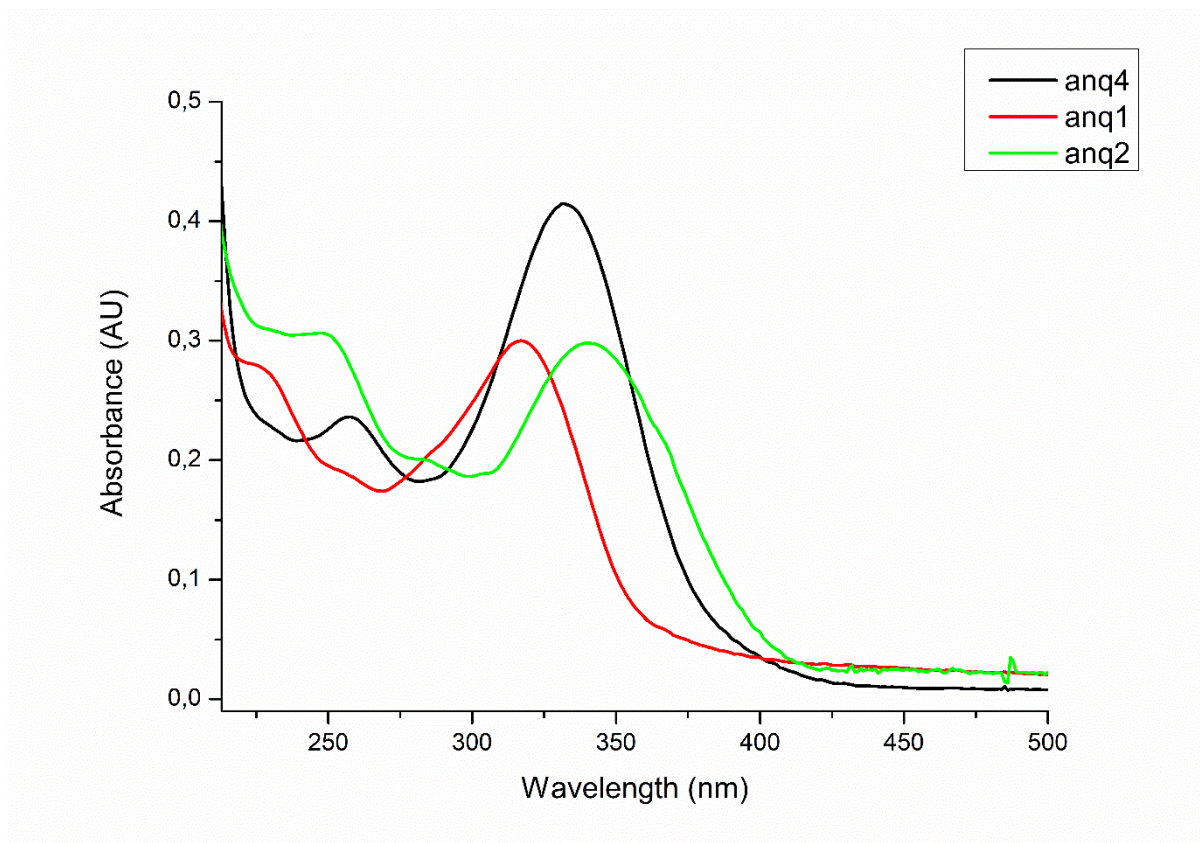
Na Tabela 3 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto **anq4**.

Tabela 3: Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto anq4.

δ (ppm)	Atribuição
159,6	C1
151,3	C3
151,1	C9
145,4	C6
143,3	C22
140,2	C19
137,2	C10
136,9	C16
131,8	C8
127,2-129,5	C11-C15; C17, C18, C20, C21; C23-C27
124,9	C5
123,2	C7
123,0	C4
120,6	C2

Concomitante a caracterização por RMN dos derivados nitro quinolínicos foi realizada a análise destes por espectroscopia de absorção no UV-Vis, conforme Figura 20 abaixo.

Figura 20: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda dos derivados quinolínicos anq1, anq2 e anq4 sintetizados.



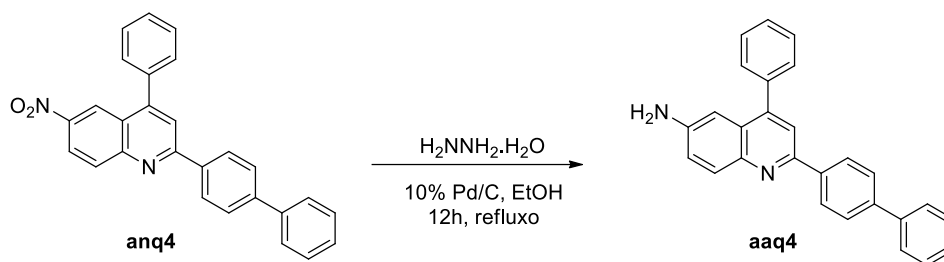
Fonte: Autoral (2023).

As três moléculas apresentaram $\lambda_{\text{máx}}$ em região espectral próxima, entre 300-350 nm. As moléculas anq1 e anq2 possuem intensidades de absorbância parecidas (conjugação da molécula), porém o grupo metóxila do composto anq2 gera um efeito batocrômico (deslocamento em relação à região do vermelho visível) em relação ao composto anq1, o que era esperado devido ao aumento das transições $n \rightarrow \pi^*$ que o átomo de oxigênio possibilita. A intensidade de absorção do composto anq4 é maior também, pois apresentar maior conjugação com a adição de um substituinte aromático. Este efeito também era esperado. Estas deslocalizações eletrônicas e aumento de conjugação são variáveis importantes para aplicação destas moléculas em células solares.

3.3. Síntese de derivados 2,4-diaryl-6-amino-quinolínicos

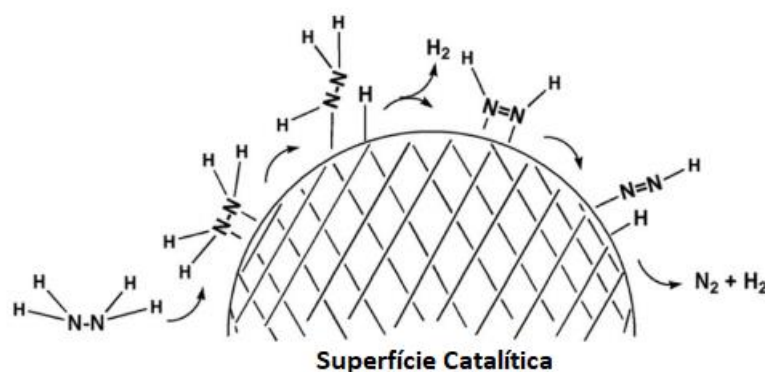
No intuito de funcionalizar as quinolinas para sua ancoragem no rGO foi realizado a redução do grupo nitro a amino (Esquema 5).

Esquema 5: Reação de redução dos derivados aril-nitro-quinolínicos a aril-amino-quinolínicos.



Neste procedimento o hidrato de hidrazina ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é convertida cataliticamente em gás nitrogênio (N_2) e gás hidrogênio (H_2) conforme Figura 21 (CHENG, 2019).

Figura 21: Modelo de decomposição de hidrazina em gás nitrogênio e gás hidrogênio via catálise heterogênea de Pd/C.

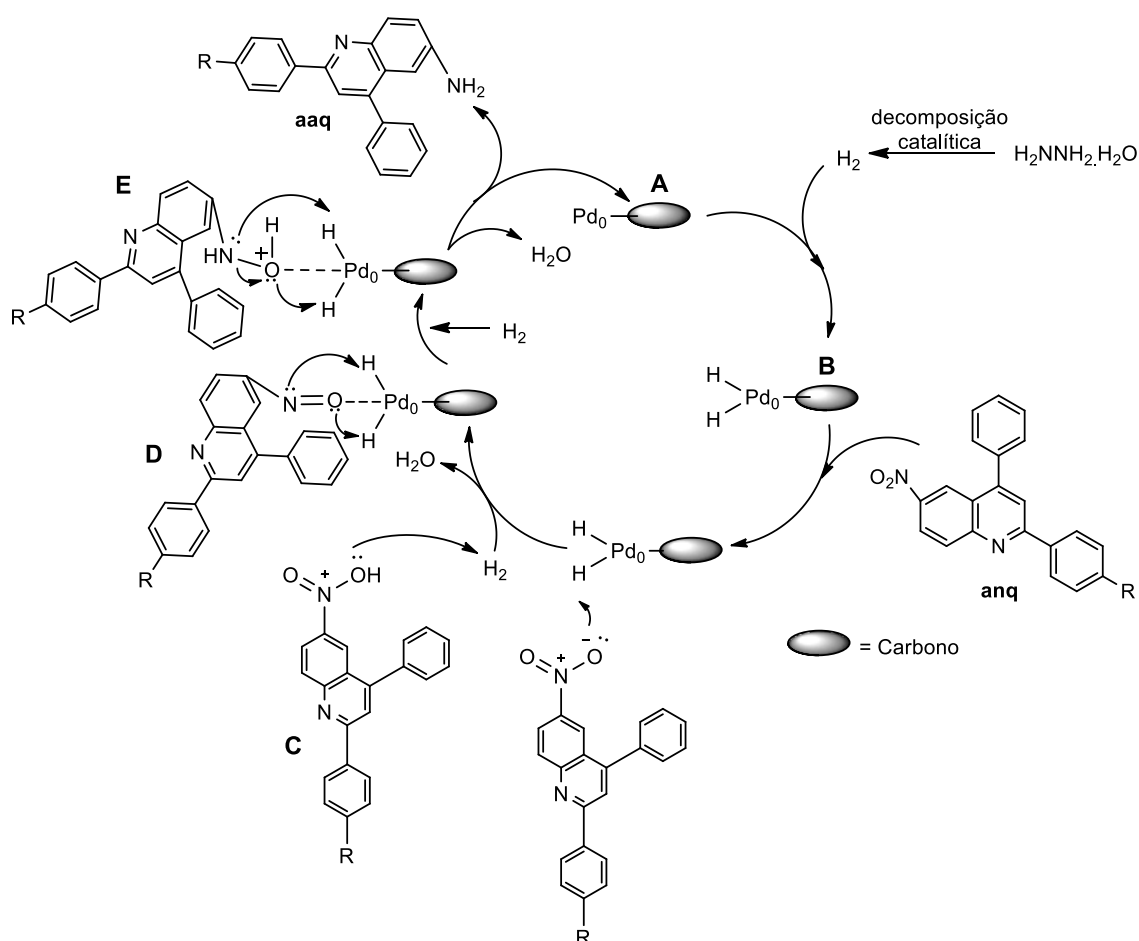


Fonte: Cheng, 2019.

Logo em seguida, mecanisticamente, propõe-se o método de redução adaptado de Serna, Nedeltchev e seus colaboradores (Esquema 6) (NEDELTCHEV, 2010; SERNA, 2009). Neste, o paládio em carbono (**A**) recebe as moléculas de H_2 produzidas pela decomposição da hidrazina formando, via adição oxidativa, um catalisador hidrogenado (**B**). Este recebe o derivado de aril-nitroquinolina (**anq**) que

retira hidrogênios da superfície deste catalisador formando um intermediário Ar-NO-OH (**C**) gerando uma molécula de água e um intermediário nitrosoquinolínico (**D**). Neste mesmo estágio **D**, novos hidrogênios adsorvidos no catalisador farão uma transferência rápida ao intermediário (via ligação N=O), formando um segundo intermediário ArNH-OH (**E**) que por uma última etapa de hidrogenação formarão a aril-aminoquinolina (**aaq**). Portanto, de forma global, a reação consome 3 mol de H₂ para cada mol de aril-nitroquinolina gerando 2 mol de H₂O. O método se mostrou vantajoso pela facilidade de manuseio e de extração da reação gerando rendimento superior a 90%.

Esquema 6: Mecanismo de redução do grupo nitro do derivado quinolínico em amino via catálise heterogênea de Pd/C.



Fonte: Autoral (2024).

O derivado 2,4-diaril-6-amino-quinolina, aqui denominado **composto aaq4** (Figura 22) foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C . Seus espectros estão demonstrados nas Figuras 23 e 24.

Figura 22: Numeração do composto aaq4 para fins de atribuição.

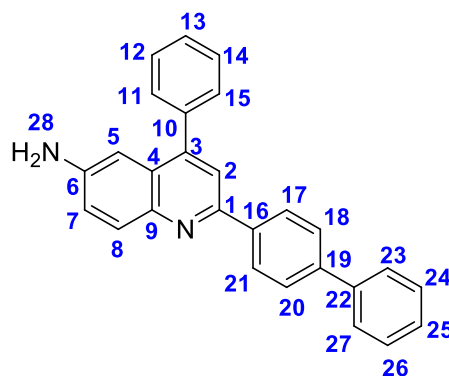
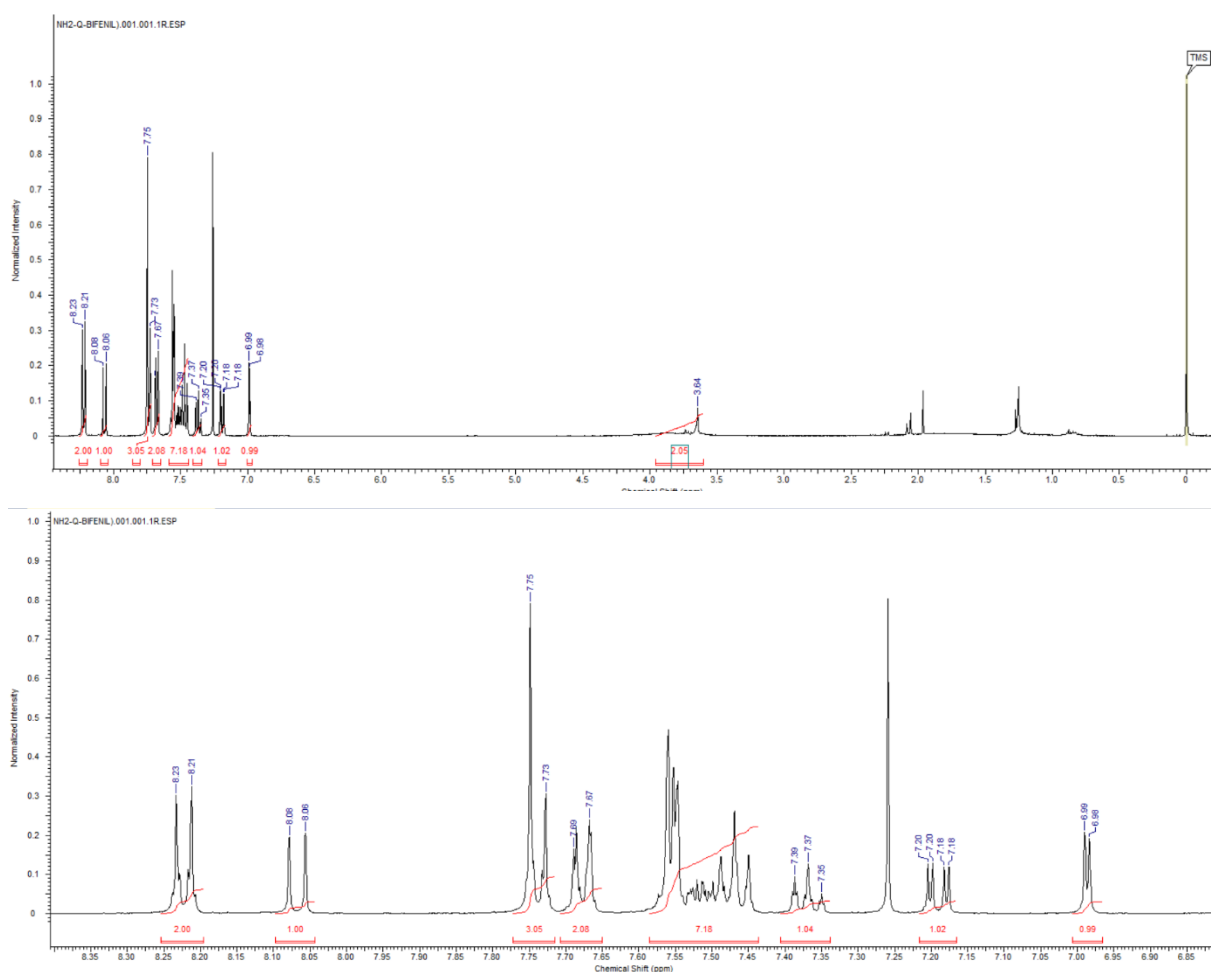


Figura 23: Espectro de RMN ^1H do composto aaq4 (NH₂-Q-p-bifenil)



Analisando o espectro de RMN de ^1H do composto **aaq4**, observa-se no deslocamento de 8,21 ppm, um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas em H17 e H21, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 2 hidrogênios. Em 8,05 ppm, um dubleto (d), atribuído ao hidrogênio na posição indicada em H7, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 1 hidrogênio. Já em 7,73 ppm, um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas de H12 a H14, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 3 hidrogênios. No deslocamento de 7,67 ppm tem-se um dubleto (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas em H11 e H15, com valor de constante de acoplamento J de 8,0 Hz, integrando para 2 hidrogênios. Em 7,50 ppm, um multiplete (d), atribuído aos hidrogênios nas posições indicadas do H18 ao H20 e do H23 ao H27, integrando para 7 hidrogênios. Já em 7,37 ppm, um tripleto (t), atribuído ao hidrogênio na posição indicada em H8, com valor de constante de acoplamento $J_1=J_2= 8,0$ Hz, integrando para 1 hidrogênio. No deslocamento de 7,18 ppm, tem-se um dudlo-dubleto (dd) atribuído ao hidrogênio na posição indicada do H2, com valor de constante de acoplamento $J_1=2,4$ Hz e $J_2=2,6$ Hz, integrando para 1 hidrogênio. Quase finalizando, em 6,98 ppm aparece um dubleto (d), atribuído ao hidrogênio na posição indicada do H5, com valor de constante de acoplamento J de 4,0 Hz, integrando para 1 hidrogênio. Por fim, tem-se em 3,64 ppm, um singleto (s) atribuído ao hidrogênio na posição indicada de H28, integrando para 2 hidrogênios.

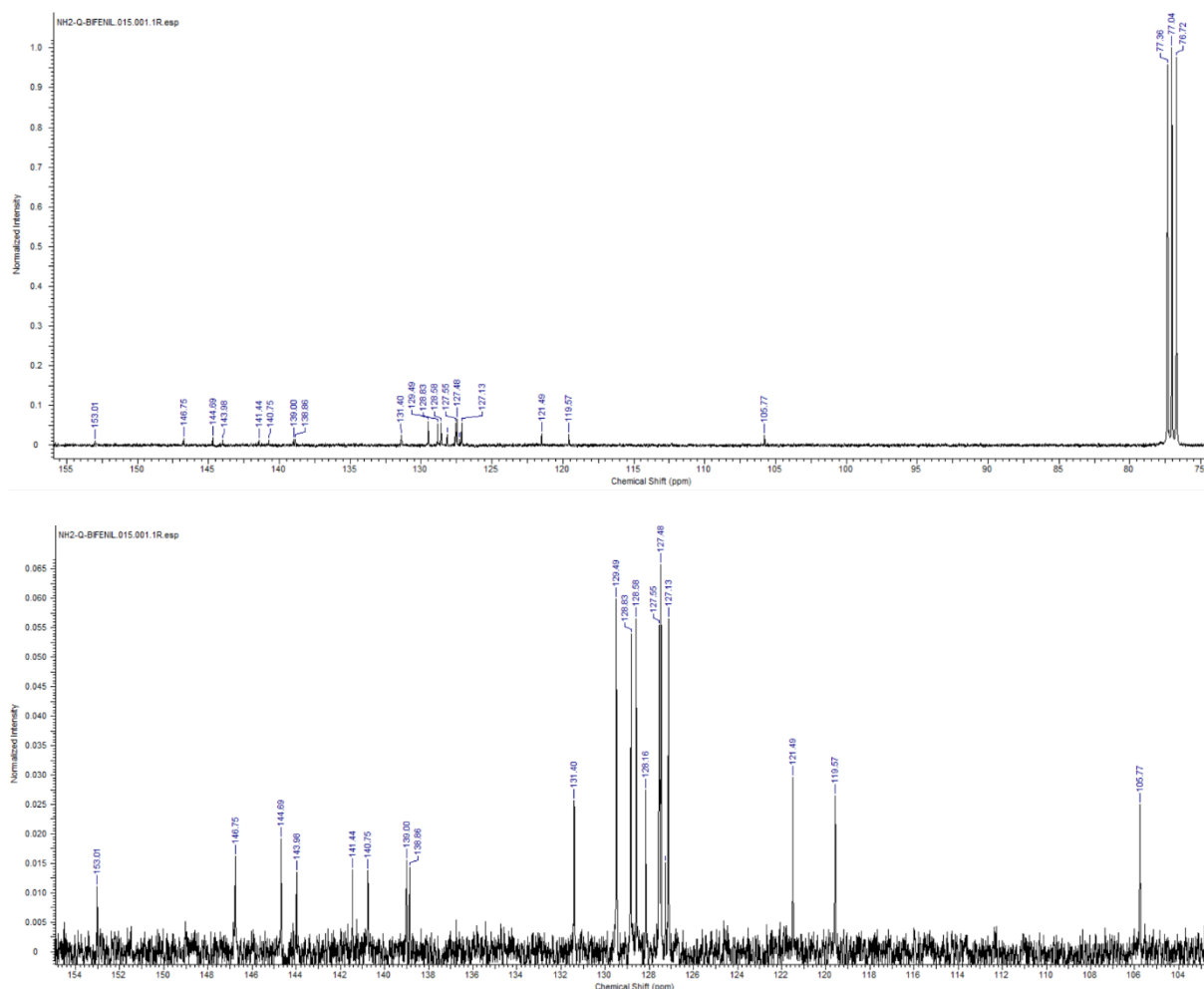
Na Tabela 4 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **aaq4**.

Tabela 4: Dados espectroscópicos de RMN de ^1H para o composto **aaq4**.

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	Integração	J (Hz)
8,21	H17, H21	d	2	8,0
8,05	H7	d	1	8,0
7,73	H12-H14	d	3	8,0
7,67	H11, H15	d	2	8,0
7,50	H18-H20, H23-H27	m	7	-
7,37	H8	t	1	$J_1=J_2= 8,0$
7,18	H2	dd	1	$J_1=2,4$ e $J_2=2,6$
6,98	H5	d	1	4,0
3,64	H28	s	2	-

No geral, quando comparamos os espectros de RMN de ^1H dos compostos **anq4** (Figuras 17 e 18, Tabela 2) e **aaq4** (acima), ou seja, uma redução do grupo nitro para o amino, percebemos nitidamente a introdução dos hidrogênios do $-\text{NH}_2$ (posição H28, Figura 22) ausentes no composto nitro (**anq4**). Não só seu banal aparecimento, como também numa região do espectro muito campo mais blindada, ou seja, em campo mais alto, a direita do espectro, em 3,64 ppm, sendo dois prótons envolvidos em grande densidade eletrônica do nitrogênio. Não obstante, boa parte do deslocamento químico do composto amino, principalmente a parte do anel quinolínico, é ligeiramente afetada e direcionada ao campo mais alto, apresentando menores deltas, pois o nitrogênio doa densidade eletrônica para o anel reforçando os campos magnéticos dos prótons fazendo com que eles ressoem com frequências e energias menores.

Abaixo (Figura 24), espectro de RMN ^{13}C do composto **aaq4**.

Figura 24: Espectro de RMN ^{13}C do composto aaq4 (NH₂-Q-p-bifenil)

Analisando o espectro de RMN de ^{13}C do composto **aaq4**, pode-se observar em 153,01 ppm, o sinal referente ao carbono do núcleo quinolínico (posição 2) ligado duplamente ao nitrogênio em C1. Em 146,8 ppm se refere a um carbono do núcleo quinolínico não ligados a hidrogênios, o C3. No deslocamento de 144,7 ppm tem-se o carbono diretamente ligado ao grupo amino em C6. Em 144,0 ppm temos um carbono do núcleo quinolínico não ligados a hidrogênios, o C9. Os deslocamentos 141,4 e 140,8 ppm se referem a carbonos de ambiente semelhante, que são os carbonos C22 e C19, respectivamente, que não possuem hidrogênios e conectam núcleos aromáticos mais afastados do núcleo quinolínicos. O deslocamento em 139,0 ppm tem ambiente semelhante ao caso anterior também, com exceção que este carbono se refere ao C10 e está mais próximo ao núcleo quinolínico. Em 138,9 ppm, repete-se o ambiente semelhante das duas últimas atribuições, porém o C16 é o carbono

mais próximo do nitrogênio quinolínicos destes. No deslocamento de 131,4 ppm temos o C8, carbono do núcleo quinolínico que possui um hidrogênio. Entre 127,1 e 129,5 ppm temos os carbonos aromáticos ligados a hidrogênios que são os C11-C15; C17, C18, C20, C21; C23-C27. Já os deslocamentos em 121,5 e 119,6 ppm temos o C5 e C7 que possuem ambientes semelhantes, são carbonos do núcleo quinolínico, que possuem um hidrogênio e são vizinhos ao carbono ligado ao grupo amino. Em penúltimo, no deslocamento de 119,5 ppm tem-se o C4, um carbono condensado do núcleo quinolinico não vizinho ao nitrogênio. Por fim, em 105,8 ppm, temos o C2, que é um carbono do núcleo quinolínico que possui um hidrogênio e é vizinho de carbonos fenílicos.

No geral, os espectros de RMN de ^{13}C para os compostos **anq4** e **aaq4** são bem semelhantes. Destaca-se em ambos o C1, que está ligado diretamente ao nitrogênio, tendo sua densidade eletrônica deslocada para este elemento e como consequência se desblindando do efeito do campo magnético. Além disso, é observado grande concentração de picos na região de anéis benzênicos (127-130 ppm) como esperado já que os derivados possuem três substituintes fenílicos.

Na Tabela 5 a seguir são descritos os dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto **aaq4**.

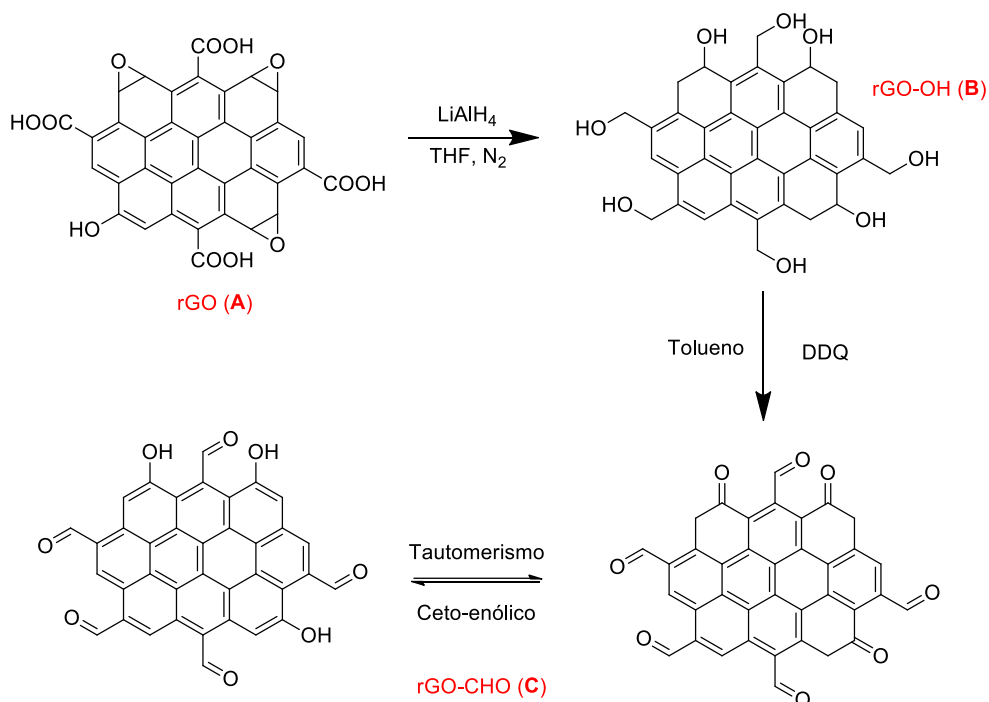
Tabela 5: Dados espectroscópicos de RMN de ^{13}C para o composto **aaq4**.

δ (ppm)	Atribuição
153,0	C1
146,7	C3
144,7	C6
144,0	C9
141,4	C22
140,8	C19
139,0	C10
138,9	C16
131,4	C8
127,1-129,5	C11-C15; C17, C18, C20, C21; C23-C27
121,5	C5
119,6	C7
119,5	C4
105,8	C2

3.4. Processo de adsorção e acoplamento das quinolinas no rGO e análises térmicas

O novo HTM foi sintetizado pelo acoplamento das aminoquinolinas no rGO, por meio de uma reação de iminação (via Base de Schiff), para a formação de ligações carbono-nitrogênio, entre o rGO e o derivado aminoquinolínico. Entretanto, para potencializar a reatividade do rGO com este aza-heterocíclico foi realizado previamente, processos redox em sua estrutura conforme itens 4.4 e 4.5 deste trabalho, no intuito de obter grupos aldeídos, ou seja, o rGO-CHO, resumidos no Esquema 7 e na Tabela 6.

Esquema 7: Rotas reacionais para obter o óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO) a partir do óxido de grafeno (rGO).



Conforme o Esquema 7, primeiramente, foi realizado a redução do rGO (A) gerando o rGO-OH (B), obtendo 0,5066g de produto a partir de 0,5465g de rGO, ou seja, um rendimento de 92,7%. Posteriormente, o rGO-OH (B) foi oxidado brandamente a rGO-CHO (C), obtendo 0,2358g de produto a partir de 0,2584 de rGO-OH, ou seja, rendimento de 91,3%. Estes dados estão sumarizados na Tabela 6.

Assim, as metodologias de acoplamento e adsorção foram realizadas segundo o item 4.8. deste trabalho, rerepresentadas no Esquema 8, abaixo. No caso do acoplamento, o objetivo foi a efetiva reação química entre os grupos aldeídos (mais reativos) do rGO-CHO com o derivado aminoquinolínico e formação de conjugado do tipo π -doador-receptor. Neste caso, foi obtido 92% de rendimento. Mudanças físico-químicas nos derivados de grafeno são de difícil observação visual. Organolepticamente, as três amostras (rGO-CHO, rGO-CHO=aaq4 e rGO-CHO/aaq4) são praticamente idênticas a olho nu (sólidos pretos). Dessa forma, para efeito comparativo, além da reação de acoplamento, foi realizado um procedimento de simples adsorção (mistura física rGO-CHO mais derivado amino quinolínico) como aliado na comparação, investigação e efetividade do método de acoplamento respondida posteriormente na caracterização térmica dos destes conjugados.

Esquema 8: Rotas de acoplamento para a produção do rGO-CHO=aaq4 (acima) e de adsorção para a produção do rGO-CHO/aaq4 (abaixo) executadas usando derivado quinolínico e rGO-CHO.

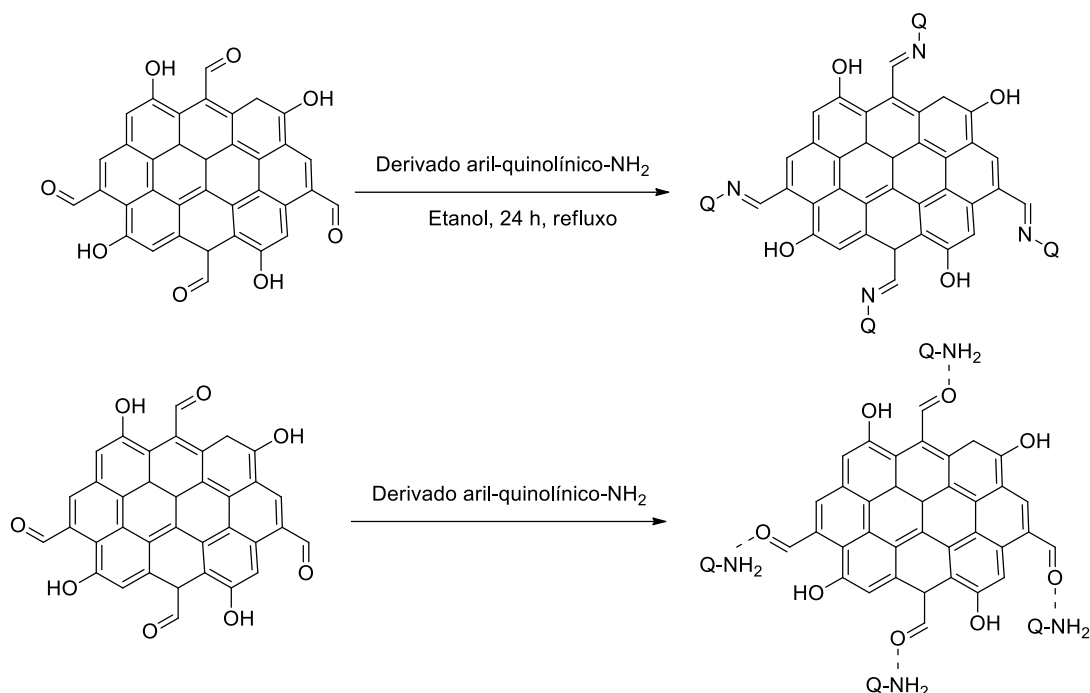


Tabela 6: Rendimentos dos produtos isolados dos derivados do grafeno obtidos nos procedimentos redox e de associação a quinolina

Etapa	Rendimento Isolado
rGO → rGO-OH	92,7%
rGO-OH → rGO-CHO	91,3%
rGO-CHO → rGO-CHO=aaq4	92,0%

Além da técnica de XPS ter sido de difícil acesso pelo grupo de pesquisa e experiências passadas desta mesma equipe mostrarem que os possíveis nitrogênios inseridos na estrutura do rGO seriam ofuscados no espectro pela abundância de picos de carbonos sp^2 , optou-se pela investigação da efetividade do método do acoplamento por meio de análise térmica. As curvas TG-DTA e DTG dos compostos aaq4, rGO-CHO, rGO-CHO=aaq4 e rGO-CHO/aaq4 realizadas em atmosfera de N₂ e ar são mostradas nas Figuras 25 a 32. Os resultados das curvas termoanalíticas são sumarizados na Tabela 7.

Figura 25: TG-DTA e DTG do composto quinolínico aaq4 em atmosfera de N₂.

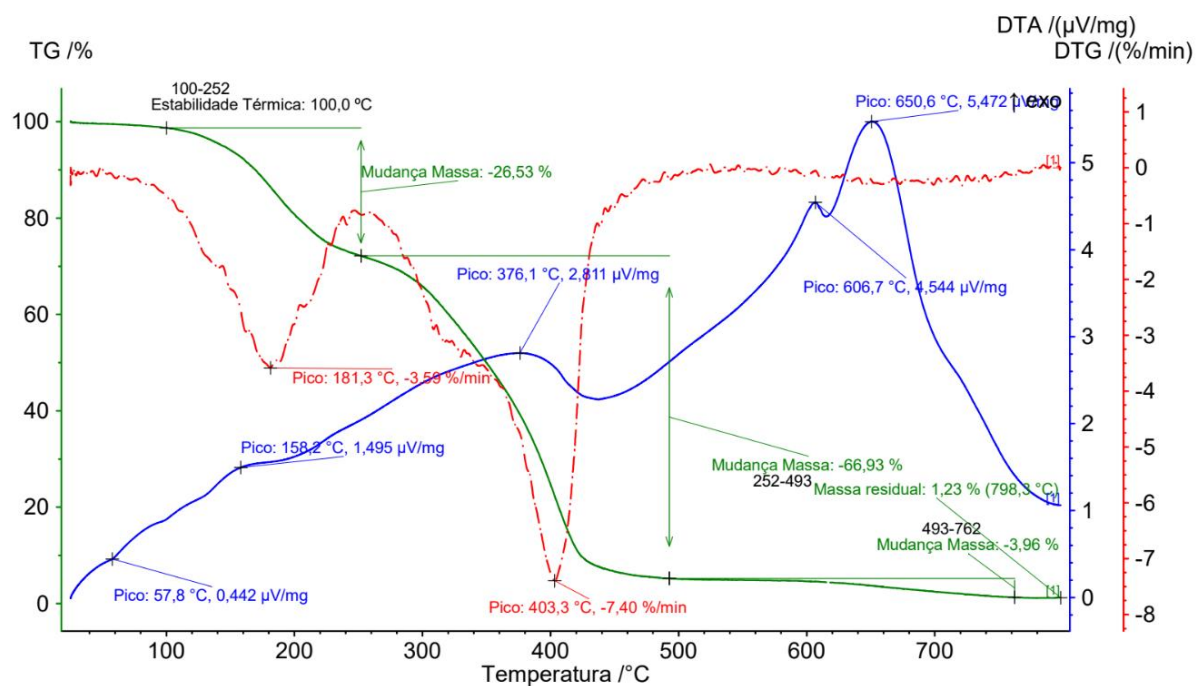


Figura 26: TG-DTA e DTG do composto quinolínico aaq4 em ar atmosférico.

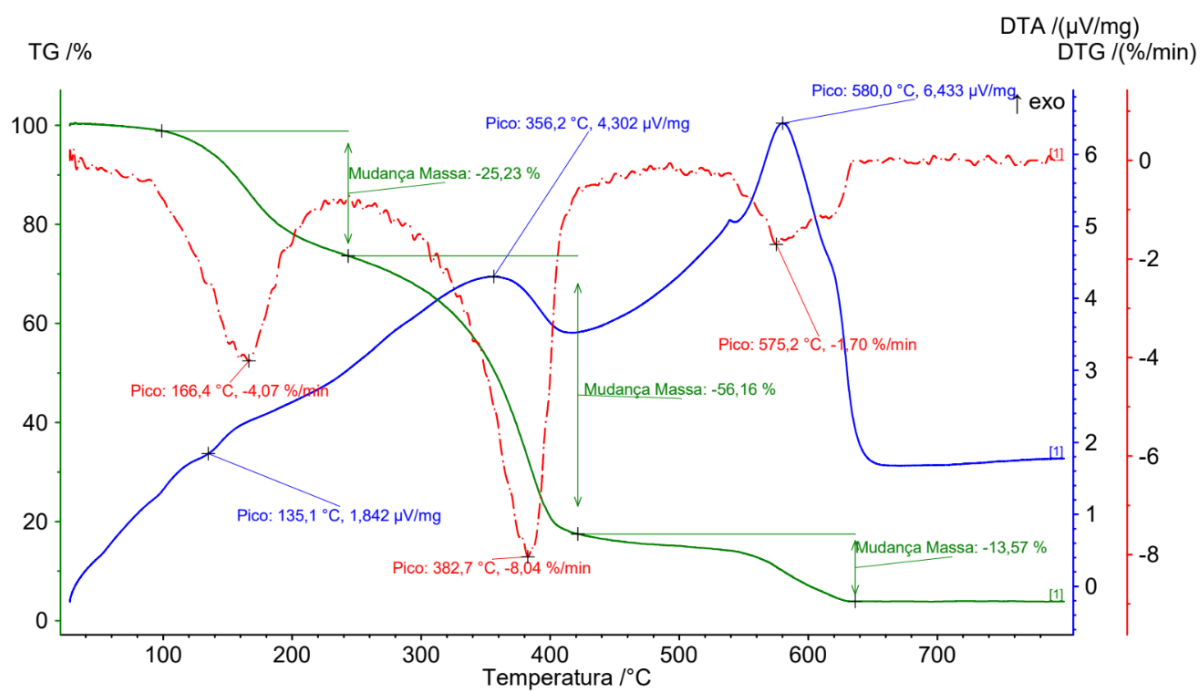


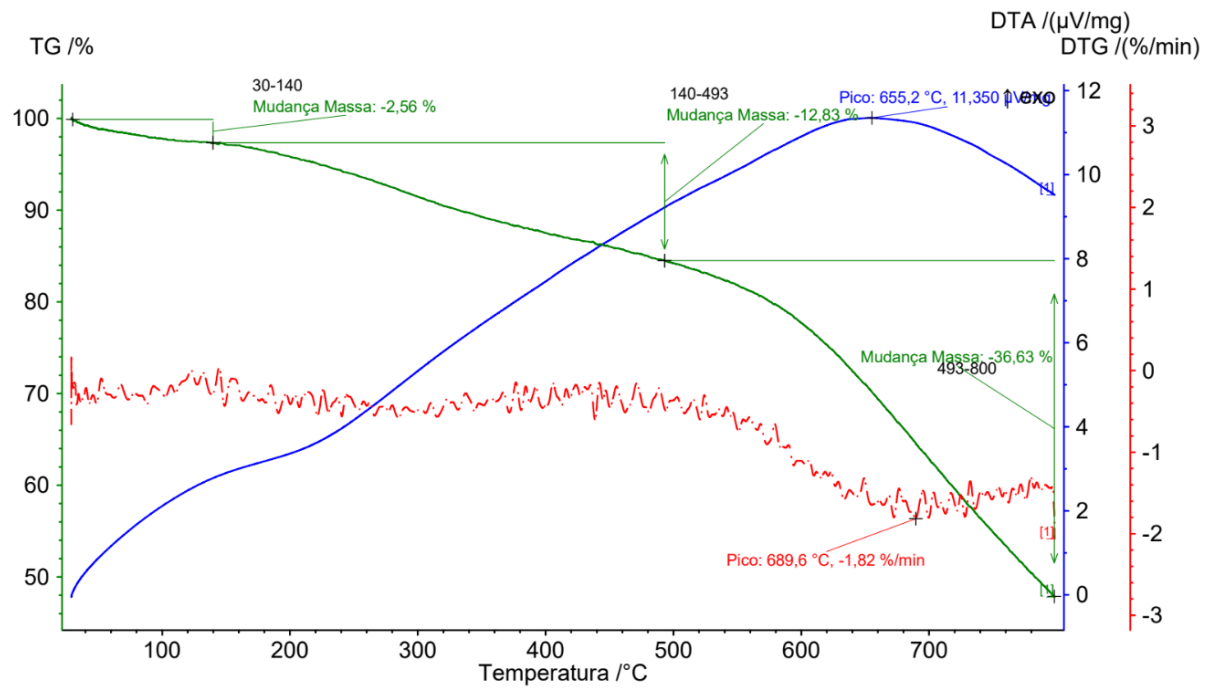
Figura 27: TG-DTA e DTG do rGO-CHO em atmosfera de N₂.

Figura 28: TG-DTA e DTG do rGO-CHO em ar atmosférico

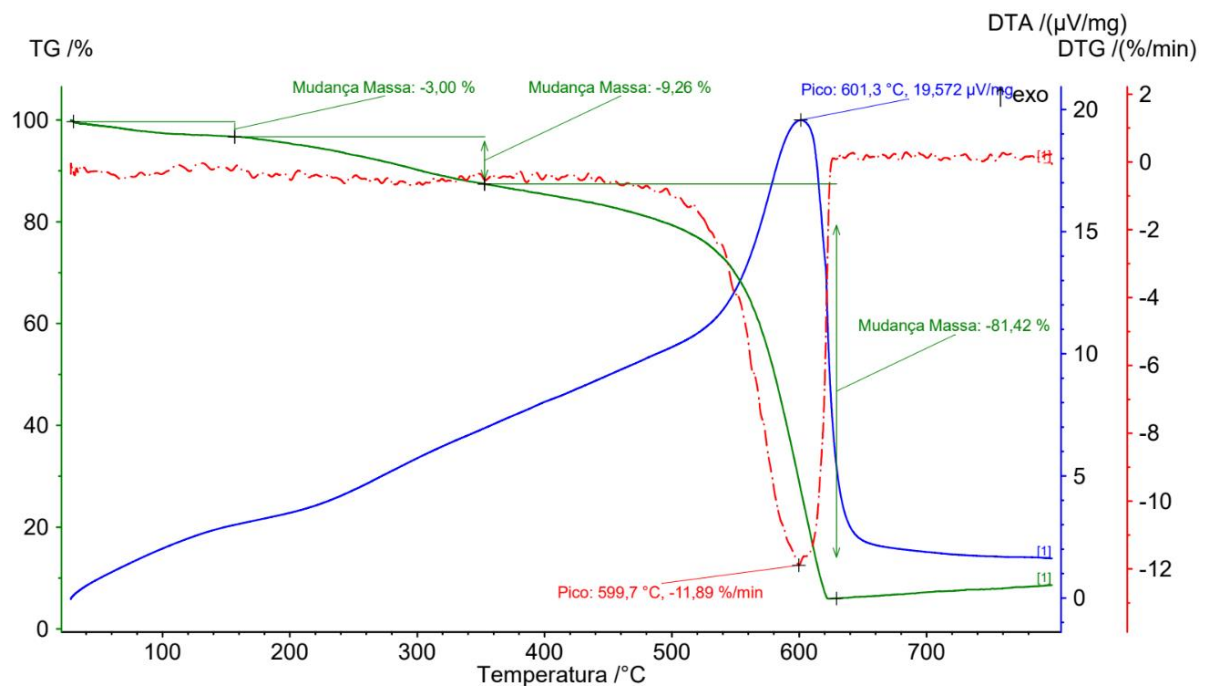


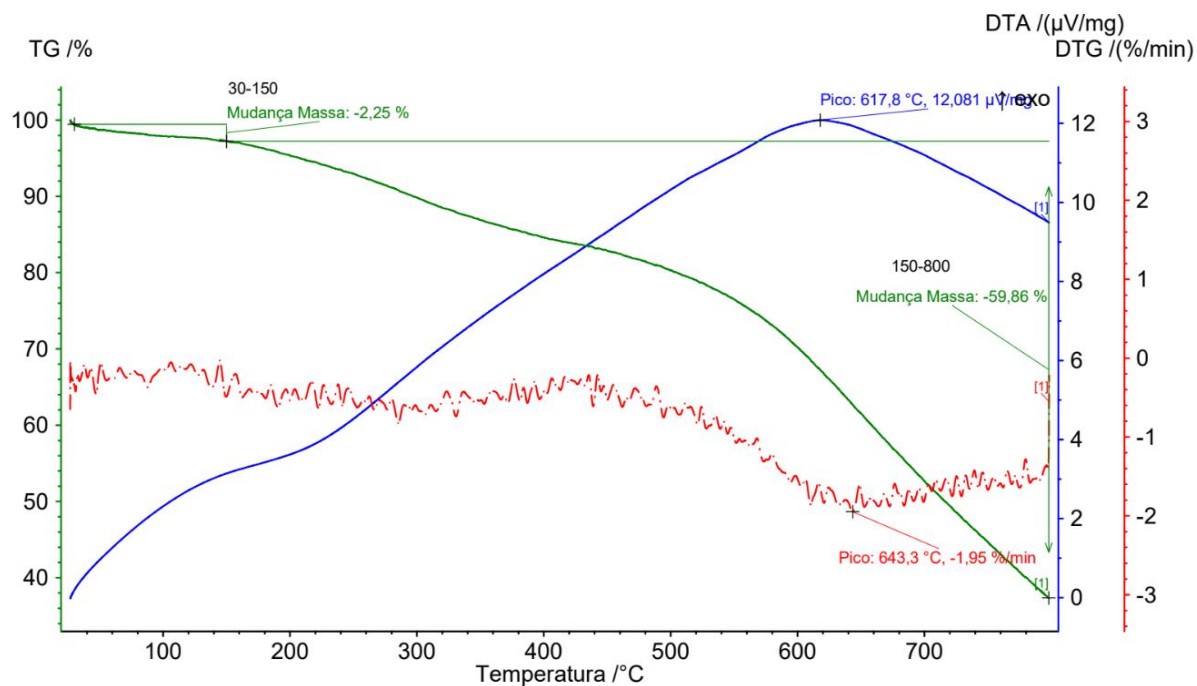
Figura 29: TG-DTA e DTG do rGO-CHO=aaq4 em atmosfera de N₂.

Figura 30: TG-DTA e DTG do rGO-CHO=aaq4 em ar atmosférico.

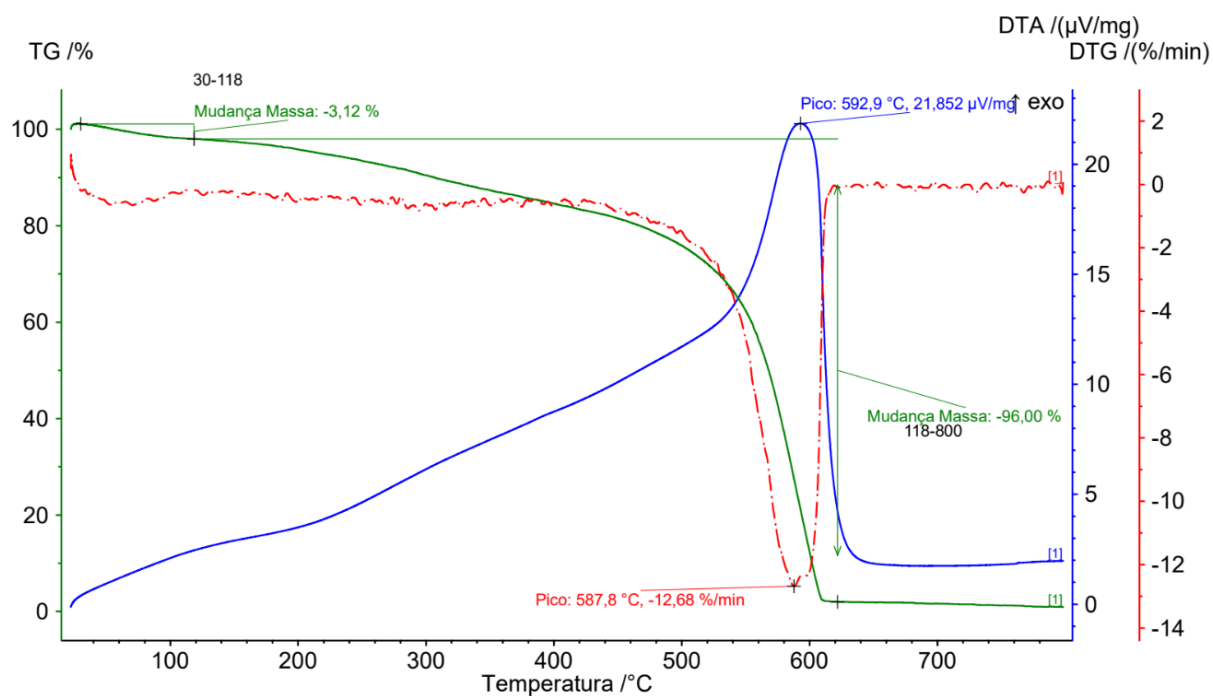


Figura 31: TG-DTA e DTG do rGO-CHO/aaq4 em atmosfera de N₂.

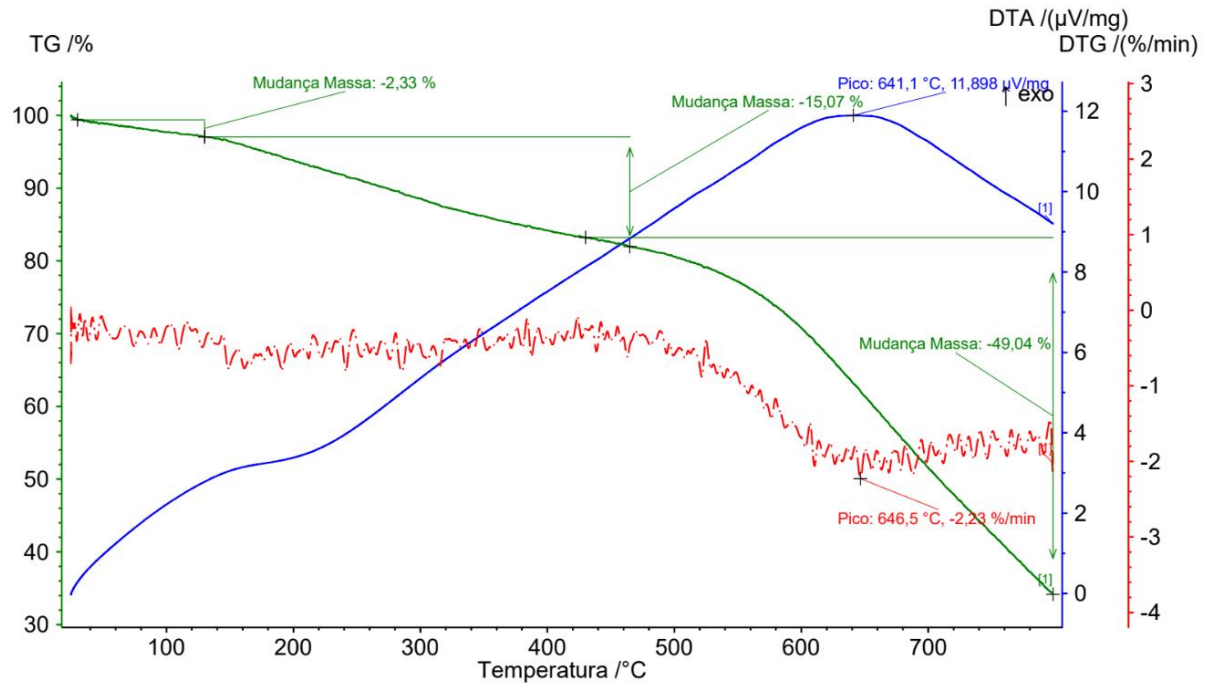


Figura 32: TG-DTA e DTG do rGO-CHO/aaq4 em ar atmosférico.

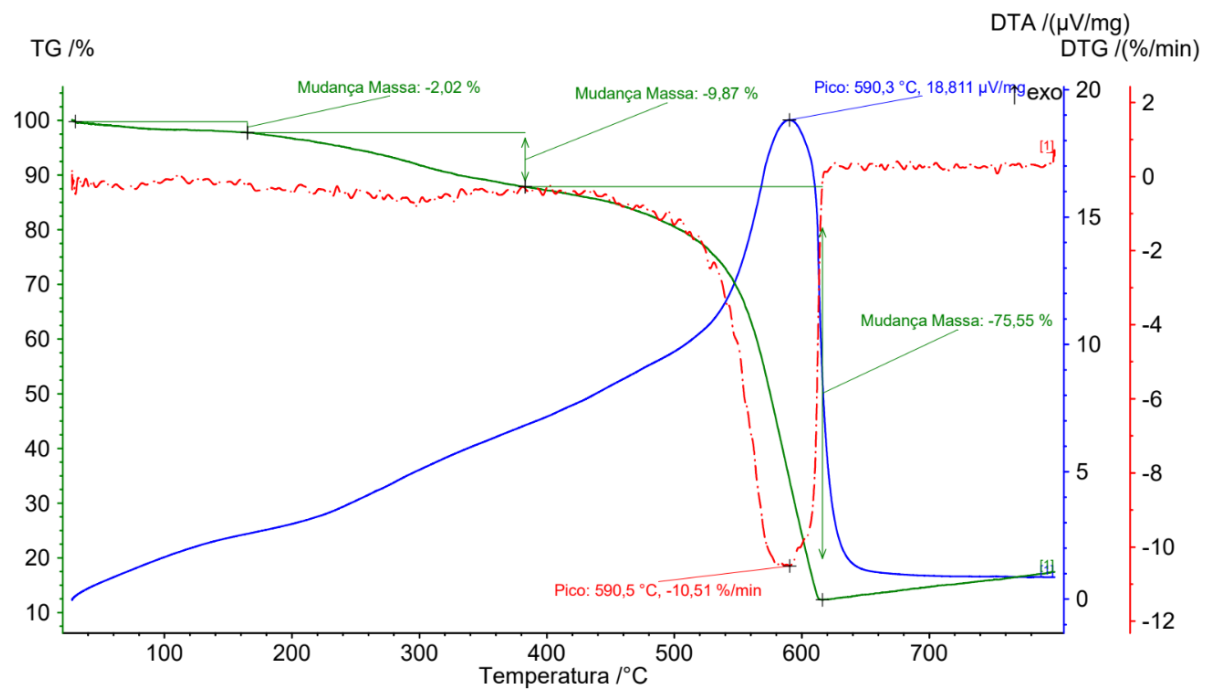


Tabela 7: Temperatura dos eventos térmicos (θ °C) e perdas de massa observadas em cada etapa da curva TG-DTA dos compostos.

Etapas de decomposição térmica						
Composto	Atmosfera	Início da decomposição ^a (T _d) (°C)	Eventos térmicos	Primeira decomposição	Segunda decomposição	Terceira decomposição
aaq4	N ₂	169,5	θ °C	100-252	252-493	-
			Perda/%	26,53	66,93	-
			Pico/°C	57,8-158,2*	376,1↑; 606,7↑; 650,6↑	-
	Atm.	155,3	θ °C	100-230,15	230,15-409,3	409,3-617,8
			Perda/%	25,23	56,16	13,57
			Pico/°C	135,1*	356,2↑	580,0↑
rGO-CHO	N ₂	331,4	θ °C	30-140	140-493	493-800
			Perda/%	2,56	12,83	36,63
			Pico/°C	-	655,2↑	-
	Atm.	303,4	θ °C	30-130	130-345	345-621
			Perda/%	3,00	9,26	81,42
			Pico/°C	-	601,3↑	-
rGO-CHO=aaq4	N ₂	273,4	θ °C	30-150	150-800	-
			Perda/%	2,25	59,86	-
			Pico/°C	-	617,8↑	-
	Atm.	306,9	θ °C	30-118	118-800	-
			Perda/%	3,12	96,0	-
			Pico/°C	-	592,9↑	-
rGO-CHO/aaq4	N ₂	296,9	θ °C	30-127,4	127,4-456,7	456,7-800
			Perda/%	2,33	15,07	49,04
			Pico/°C	-	-	641,1↑
	Atm.	329,9	θ °C	30-149,5	149,5-375,4	375,4-800
			Perda/%	2,02	9,87	75,55
			Pico/°C	-	-	590,3↑

a=A temperatura de 10% de perda de massa é considerada como o início da decomposição (T_d); ↑=Pico exotérmico; *= exoterma.

O composto quinolínico **aaq4** apresentou estabilidade térmica (T_d) até 169,5 °C em atmosfera de N_2 e 155,3 °C em ar. Em atmosfera inerte foi observado dois eventos de decomposição em contraste com a atmosfera oxidante na qual se observaram três. A partir do DTG foi possível determinar a taxa de decomposição térmica máxima (TDTM) de 7,4%.min⁻¹ a 403,3°C e 8,04%.min⁻¹ a 382,7 °C para atmosferas de N_2 e ar, respectivamente. Diferentemente do ensaio em ar que não se observou resíduo, o composto quinolínico apresentou 1,23% de massa residual.

Analizando o termograma do **rGO-CHO** percebe-se a maior média de estabilidade térmica (T_d) de todos os compostos analisados, 331,7 e 303,4 °C em atmosferas de N_2 e ar, respectivamente. Foi observado um comportamento de decomposição bem diferenciado entre as atmosferas nesta amostra, que se repetiu nas demais derivadas de rGO com quinolina acoplada ou adsorvida. O rGO-CHO analisado em atmosfera oxidante exibiu uma etapa de decomposição bem pronunciada. Em contraste, o decomposto em N_2 não descreveu um pico acentuado de velocidade de reação máxima. As TDTM registradas foram de 1,82%.min⁻¹ a 689,6° C e 11,89%.min⁻¹ a 599,7 °C, em N_2 e ar, respectivamente, com o pico na atmosfera oxidante exibindo uma taxa quase sete vezes maior.

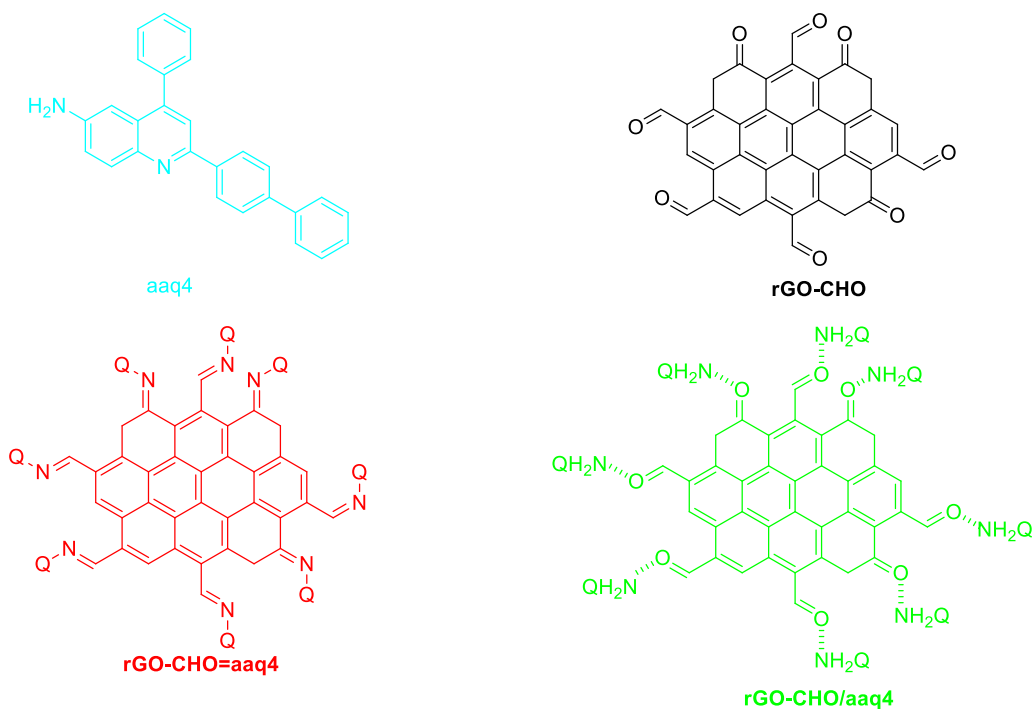
A análise térmica dos conjugados de acoplamento **rGO-CHO=aaq4** e de adsorção **rGO-CHO/aaq4** mostraram comportamentos térmicos semelhantes nas duas atmosferas. As TDTM para as amostras foram de 1,95%.min⁻¹ a 643,3 °C e de 12,68%.min⁻¹ a 587,8 °C para N_2 e ar, respectivamente para o rGO-CHO=aaq4 e de 2,23%.min⁻¹ a 646,5 °C e 10,51%.min⁻¹ a 590,5 °C, para N_2 e ar, respectivamente para o rGO-CHO/aaq4.

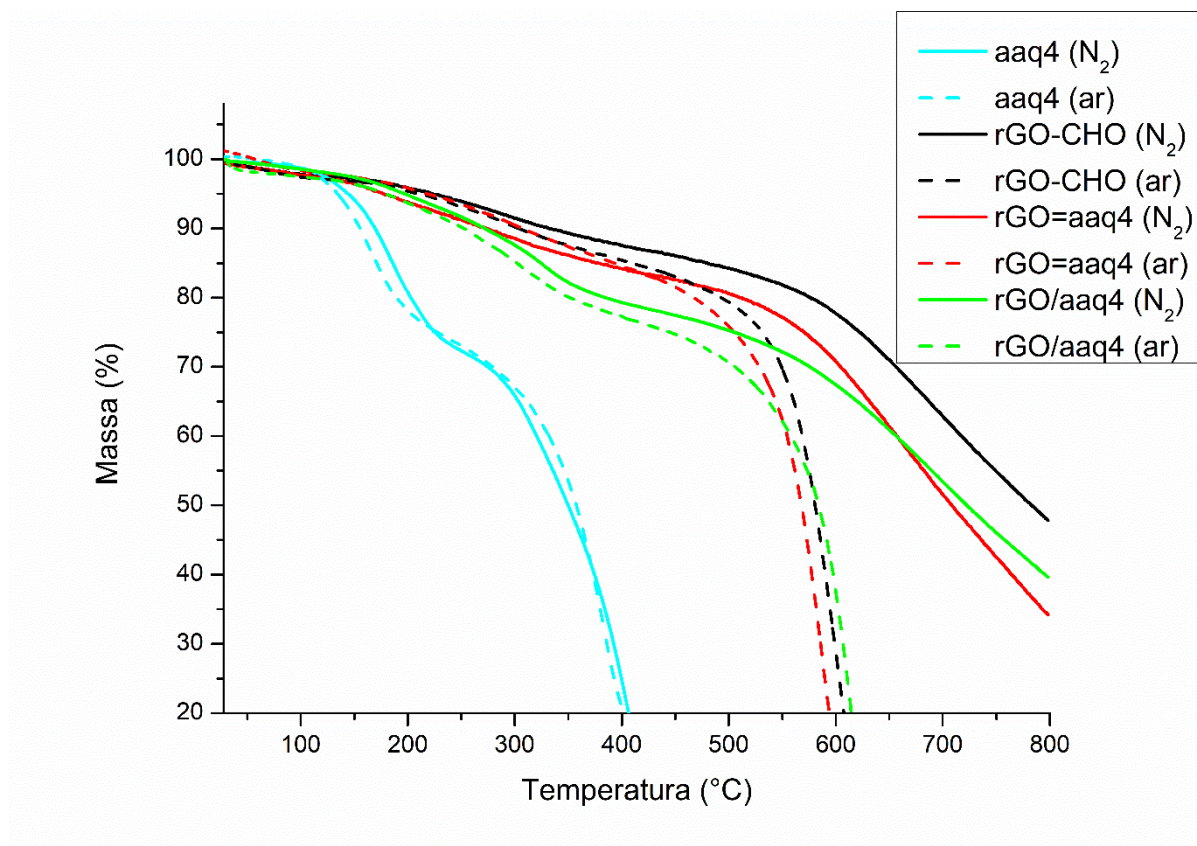
Adicionalmente as análises térmicas individuais de cada composto, pode-se observar que as substâncias com intencional aplicação neste trabalho como um novo HTM em dispositivos fotovoltaicos (RGO-CHO e rGO-CHO=aaq4) apresentaram início da decomposição (T_d) em temperaturas maiores de 200 °C. Este parâmetro é conveniente para a fabricação de dispositivos processados em solução e ideal para o funcionamento de células solares orgânicas que estão expostas a intempéries (LIU 2014).

Por fim, para concluir a investigação da efetividade do método químico de acoplamento do derivado quinolínico com o rGO-CHO comparou-se o TG/% dos

compostos estudados juntos num mesmo gráfico sumarizado na Figura 33. Observou-se que comportamento das amostras rGO-CHO, rGO-CHO=aaq4 (amino quinolina ligada quimicamente) e rGO-CHO/aaq4 (amino quinolina adsorvida fisicamente) é ligeiramente parecido até o intervalo 200-250° C em ambas as condições atmosféricas. Entretanto, logo após esta temperatura o rGO-CHO/aaq4 inicia um processo de perda de massa mais rápido que o rGO-CHO=aaq4. Esse comportamento sugere uma interação mais fraca da quinolina com o rGO, num fenômeno de adsorção física. Em contraste, o rGO-CHO=aaq4 indicia uma maior estabilidade devido a efetiva ligação química com a estrutura do rGO apresentando melhor resistência térmica a decomposição entre 300-600 °C.

Figura 30: Termograma comparativo dos compostos aaq4, rGO-CHO, rGO-CHO=aaq4 e rGO-CHO/aaq4.





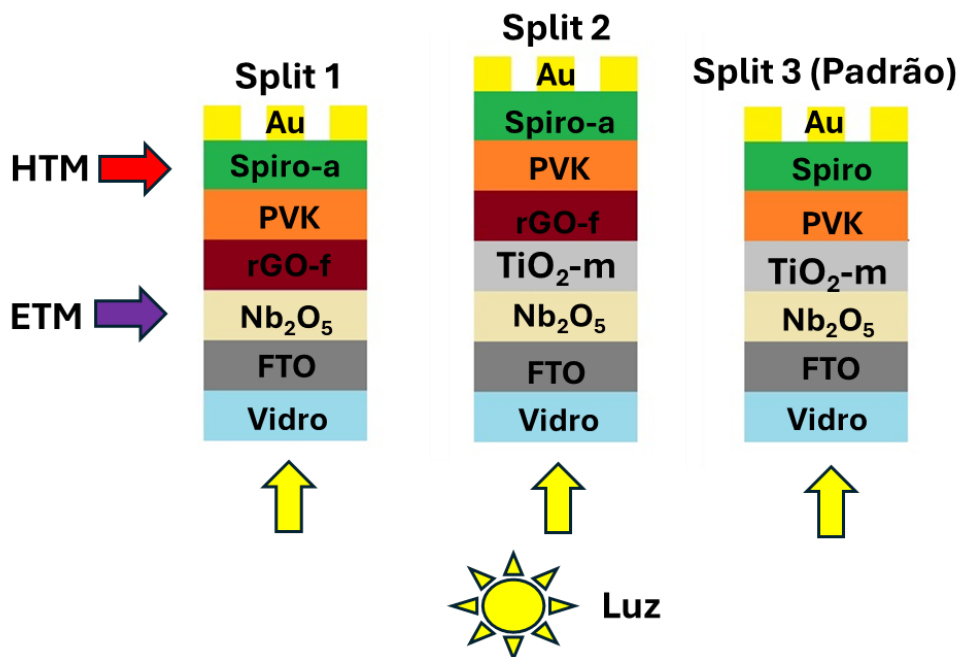
Fonte: Autoral (2024).

Dessa forma, amparado pelo forte indício termogravimétrico da formação do rGO-CHO=aaq4, prosseguiu-se para a montagem de dispositivos fotovoltaicos utilizando-o como HTM.

3.5. Montagem dos dispositivos solares de perovskita

As células solares foram idealizadas e montadas seguindo os protocolos listados no item 4.9 deste trabalho e executados no Núcleo de Nanotecnologia da Unesp de Bauru-SP. Pela ampla experiência do grupo de pesquisa do prof. Dr. Carlos Graeff e a natureza dos derivados de rGO-CHO, optou-se pela elaboração de três diferentes arquiteturas, aqui denominadas de “splits”, de células solares que utilizariam o rGO-CHO=aaq4 como aditivo ao Spiro-OMeTAD num HTM ou como filme adicional ao Nb₂O₅ atuando como um ETM. A Figura 34 ilustra as arquiteturas das células solares performadas.

Figura 31: Células solares de perovskita em três diferentes arquiteturas (“splits”) desenvolvidas.



Fonte: Autoral, 2024.

Como pode ser observado na Figura 34, todos os modelos de células solares continham a camada de Spiro-OMeTAD, a diferença é que a molécula foi usada de forma isolada somente na célula padrão (Split 3). Nos Splits 1 e 2, o rGO-CHO=aaq4 foi usado como aditivo somado ao Spiro, o Spiro-a, formando as opções de HTM utilizadas. Nas arquiteturas 1 e 2 foi usado uma camada adicional de rGO-CHO=aaq4, que foi chamada de rGO-f (rGO funcionalizado) para testar sua contribuição como ETM. Nas células 2 e 3 foi adicionado camada adicional de óxido de titânio mesoporosa (TiO₂-m) concomitante ao Nb₂O₅ como material semiconductor.

A Figura 35 abaixo apresenta duas etapas da execução das células solares, mais precisamente a proteção dos substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) antes de ser corroído por Zn e HCl e posteriormente após os procedimentos de lavagem dos substratos com água deionizada, Extran®, acetona e isopropanol.

Figura 35: Substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) protegido antes de ser corroído por Zn e HCl (esquerda) e após o procedimento de corrosão e lavagem (direita).



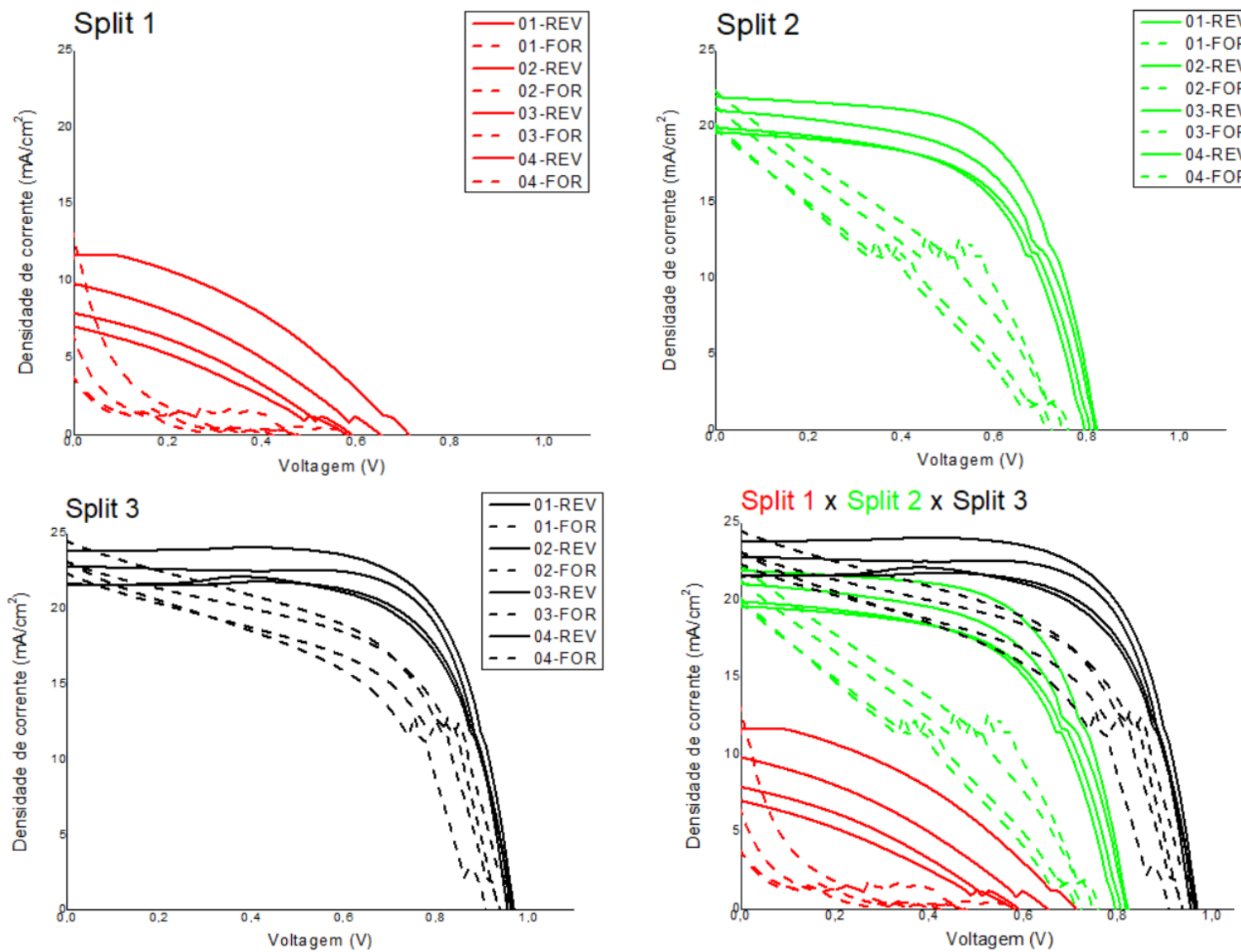
Os dispositivos fotovoltaicos foram submetidos a caracterização via curvas de densidade de corrente vs. potencial ($J \times V$), Figura 36 e Tabela 8.

Tabela 8: Dados de performance fotovoltaica dos dispositivos estudados.

Dispositivo	J_{sc} (mA.cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Split 1 - Reverse	8,95 (1,88)	0,62 (0,05)	33,55 (5,00)	1,95 (0,85)
Split 1 - Forward	6,48 (4,42)	0,46 (0,06)	12,57 (4,31)	0,32 (0,14)
Split 2 - Reverse	20,60 (1,06)	0,80 (0,01)	59,42 (2,06)	9,93 (0,95)
Split 2 - Forward	20,84 (1,18)	0,72 (0,02)	33,96 (3,45)	5,15 (0,97)
Split 3 - Reverse	22,43 (1,07)	0,96 (0,006)	69,43 (1,43)	14,99 (0,95)
Split 3 - Forward	23,26 (0,87)	0,92 (0,02)	50,56 (3,24)	10,95 (1,11)

Os resultados da Tabela 8 mostram que, primeiro, ao buscar substituir a camada de óxido de titânio mesoporosa por rGO-f a célula teve desempenho muito ruim sugerindo que o derivado de grafeno não tem a capacidade de agir como ETM de forma isolada. Em contraste, ao adicionar o rGO-f junto ao Spiro (num HTM) e como camada adicional ao TiO₂-m (ETM), o desempenho da célula foi razoável, pois apesar dos valores de conversão estarem um pouco abaixo, considerando os erros das medidas, para algumas variáveis eles estão na mesma faixa. Dessa forma, recomenda-se que novas metodologias de uso do rGO funcionalizado possam ser investigadas para melhorar de forma geral a eficiência das células solares de perovskita.

Figura 32: Curvas JxV dos dispositivos Split 1, 2 e 3



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Reagentes, solventes e processos cromatográficos

Os reagentes para as sínteses e os solventes foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich-Merck® e utilizados sem purificação adicional. Os solventes comerciais foram convenientemente purificados conforme métodos usuais (ARMAREGO, 2009; CARREY, 2003). O pentacloreto de nióbio foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). Soluções orgânicas e solventes residuais foram evaporados e concentrados em evaporadores rotatórios do tipo Büchi e Marconi com operação a pressão reduzida, quando necessário.

Para controle, análise e separação dos produtos das sínteses foi empregado técnicas de cromatografia. As cromatografias em camada delgada (CCD) foram realizadas utilizando fase estacionária de sílica 0,2 mm Sigma-Aldrich-Merck depositada em alumínio. Os solventes hexano e acetato foram majoritariamente utilizados como eluentes em proporções variadas. As amostras foram reveladas em uma lâmpada UV da marca Boiton de emissão com comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm. Em alguns casos as amostras também foram reveladas utilizando uma solução ácida de vanilina ou molibdato, além de iodo. As purificações por cromatografia em coluna (CC) foram realizadas com sílica gel 60 (70-230 mesh) da Sigma-Aldrich-Merck®.

4.2. Instrumentação e análise

4.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de hidrogênio e carbono (RMN de ^1H , 400 MHz; RMN de ^{13}C , 100 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplo dubleto, t = tripleto, td = triplo dubleto, m = multipleteo, etc.), a constante de acoplamento (J) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa. Equipamento situado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP - USP).

4.2.2. Espectrofotometria de UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um equipamento da Agilent Technologies (Cary2848) utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente, no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LSOP-FC-UNESP-Bauru-SP). De forma geral, as análises foram realizadas utilizando soluções 0,001 mol/L (aprox 20 mg para 5 mL) do derivado quinolínico em acetonitrila.

4.2.3. Espectroscopia Raman

Um espectrômetro Raman modelo LabRAM HR Evolution da marca Horiba Scientific, equipado com um monocromador Czerny-Turner, um detector CCD e um microscópio confocal Olympus (objetiva de 50x) com linha de excitação laser de 532

nm foi utilizado para a obtenção dos espectros Raman em substância sólida e pulverizada.

4.2.4. Termogravimetria e análise térmica diferenciada simultâneas (TG-DTA)

As curvas TG-DTA para cada substância foram obtidas usando o sistema de análise térmica da Netzsch, modelo STA 449 F3. Aproximadamente 5 mg de amostra foram utilizadas e colocadas em um cadinho aberto de alfa-alumina de 200 μL . Os parâmetros foram ajustados a uma razão de aquecimento de $10,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e um fluxo de $70,0\text{ mL min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco e nitrogênio. O intervalo de temperatura foi de $30,0$ a $800,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2.5. Difratometria de raios X (DRX)

As DRX foram realizadas em um equipamento difratômetro Rigaku modelo Miniflex 600 a 40 kV e 15mA, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$. Equipamento situado na Central de Laboratórios de Pesquisa I (CASCA I – Unesp - Campus Bauru).

4.2.6. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

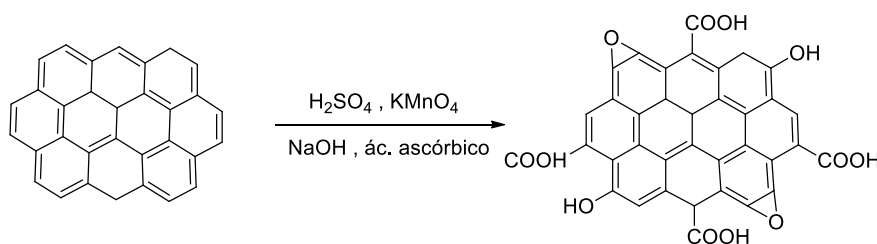
Um espectrômetro convencional Scienta Omicron ESCA+ com um analisador hemisférico de alta performance EAC2000 e radiação monocromática $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,7\text{ eV}$) como fonte de excitação foi utilizado para a obtenção dos espectros de XPS. A energia de ligação do C 1s ($284,8\text{ eV}$) foi utilizada como referência de energia. As medidas foram feitas em temperatura ambiente e os espectros foram analisados utilizando o software Casa XPS.

4.2.7. Curvas de densidade de corrente vs. potencial (JxV)

As curvas de densidade de corrente-potencial (JxV) dos dispositivos foram obtidas através de um medidor de fonte digital Keithley 2400 sob a iluminação do espectro AM 1.5G obtido por um simulador solar de Newport (Classe AAA, 94023A-U) com potência de 100 m.W.cm^{-2} e calibrado com célula solar de silício certificada antes das medições. A extração de carga em tensão linearmente aumentada (CELIV) e foto-CELIV foi medida com PAIOS da Fluxin, usando uma rampa de 104 V/s e potencial final de $0,5 \text{ V}$.

4.3. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

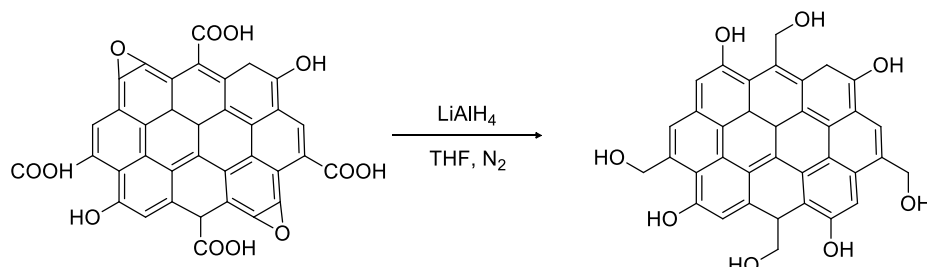
Esquema 9: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO).



Conforme Esquema 9, a síntese foi feita segundo o método de Abdolhosseinzadeh, onde $3,0 \text{ g}$ de grafite foram adicionados a $150,0 \text{ mL}$ de H_2SO_4 em agitação à 0°C . Em seguida, $9,0 \text{ g}$ de KMnO_4 foram adicionados vagarosamente. A reação foi mantida em agitação por 25 min seguido por 5 min em ultrassom, processo repetido por 12 vezes. A reação foi cessada com 600 mL de água deionizada e colocada em ultrassom por mais 2 h . A solução foi precipitada com a adição de NaOH em pastilhas, com cuidado, sob banho de gelo, até pH neutro e colocada em ultrassom por mais 1 h . Em seguida, foram adicionados 60 g de ácido ascórbico dissolvidos em 600 mL de água. A solução foi mantida em 95°C por 1 h para reação de oxidação. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com $\text{HCl } 1\text{M}$ (se necessário) até pH neutro (ABDOLHOSSEINZADEH, 2015).

4.4. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-hidroxilado (rGO-OH)

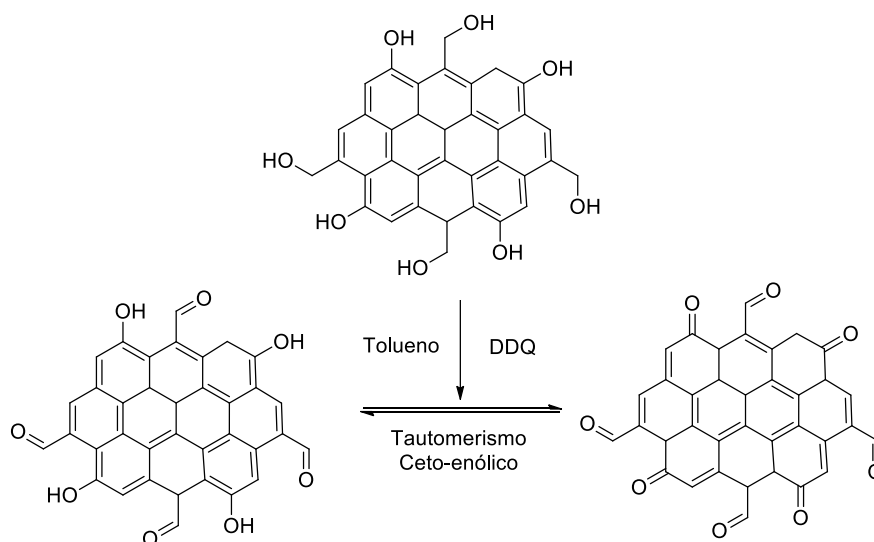
Esquema 10: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-hidroxilado (rGO-OH).



Aproximadamente 0,5 g de rGO foi disperso em 100 mL de THF num balão redondo de 250 mL e colocado em ultrassom por 4 horas. Posteriormente, cerca de 250 mg de hidreto de lítio e alumínio foi adicionado em temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio, banho de gelo e agitação por cerca de 2h. A reação foi cessada com adição de solução de NaOH 15%, depois o rGO-OH foi filtrado sob vácuo, lavado com solução de HCl até pH neutro e secado em estufa. Procedimento adaptado de Hicks et. al. (HICKS, 1981)

4.5. Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO)

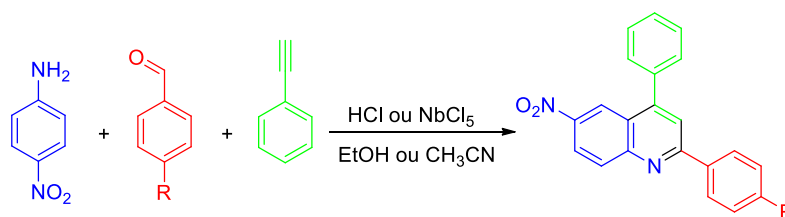
Esquema 11: Procedimento de síntese do óxido de grafeno reduzido-aldeído (rGO-CHO).



Aproximadamente 250 mg de rGO-OH foi disperso em 50-100 mL de tolueno (ou benzeno) num balão redondo e colocado sob ultrassom por 4 horas. Cerca de 250 mg de DDQ foi adicionado e iniciou-se a reação com agitação, atmosfera de nitrogênio e temperatura ambiente por 24 h. Filtrou-se sob vácuo e lavou-se repetidamente com acetato de etila e depois com solução de HCl 0,5 M. Por último, lavou-se com água deionizada e secou-se em estufa. Procedimento adaptado de Hicks et. al. (HICKS, 1981)

4.6. Procedimento geral de RMCs para a síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos

Esquema 12: Procedimento geral de RMCs para a síntese de derivados 2,4-diaril-6-nitro-quinolínicos.

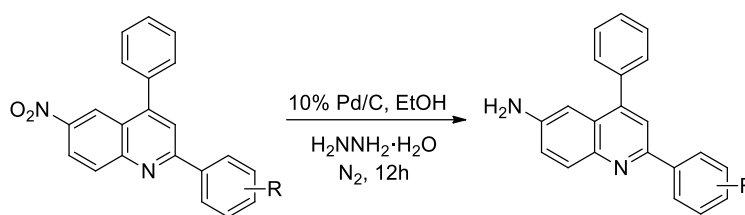


Derivados de benzaldeído (1,1 mmol), p-nitroanilina (1,0 mmol) e fenilacetileno (1,1 mmol) foram dissolvidos em 2 mL de solvente (acetonitrila anidra, etanol ou etanol + água deionizada). Quando utilizado acetonitrila, NbCl₅ foi utilizado como catalisador. Para as reações utilizando etanol, ou etanol + água, 1,0 mL de HCl 6M foi adicionado como catalisador. A reação foi realizada em atmosfera ambiente e sob refluxo. Inicialmente suspensões eram formadas nos ambientes aquosos, mas desapareciam sob aquecimento e agitação. O tempo reacional foi fixado em no máximo 96 horas, sendo seu andamento monitorado, por CCD, pelo consumo da p-nitroanilina. A reação foi cessada pela adição de água destilada (se utilizada acetonitrila). A extração foi realizada com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO₃ (2 x 10 mL) e NaCl (2 x 10 mL). Posteriormente, esta fase foi seca utilizando MgSO₄ anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em alguns casos mais de um processo de recristalização foi

necessário para purificação dos produtos de interesse. Procedimento adaptado do grupo de trabalho e de Martins et al (MARTINS, 2022).

4.7. Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para a síntese de derivados de 6-amino-2,4-diarilquinolinas

Esquema 13: Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para a síntese de derivados de 6-amino-2,4-diarilquinolinas.

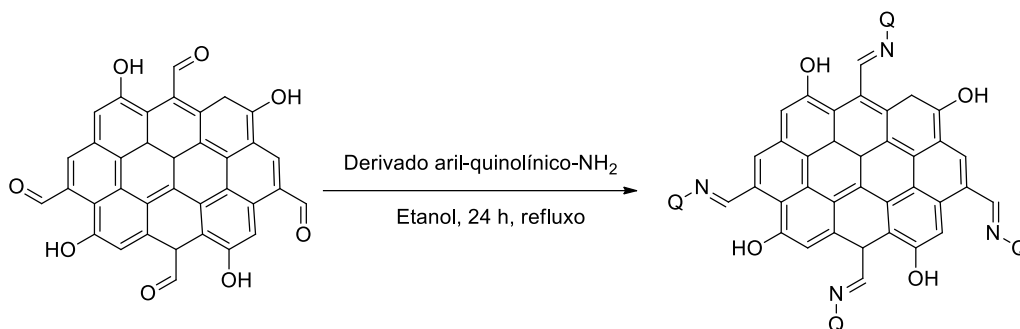


Em 20 mL de etanol, 1,0 mmol do derivado nitro-quinolínico foi refluxado na presença de 10% de Pd/C e 2 mL de monohidrato de hidrazina em atmosfera de nitrogênio *overnight*. Após este tempo, a mistura foi filtrada sobre Celite® 545 (duas vezes, se necessário para remover o catalisador de Pd/C). A mistura de solventes foi removida sob pressão reduzida. O produto bruto foi recristalizado lentamente a partir de isopropanol.

4.8. Procedimento geral de acoplamento (via Base de Schiff) e adsorção entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico

Acoplamento:

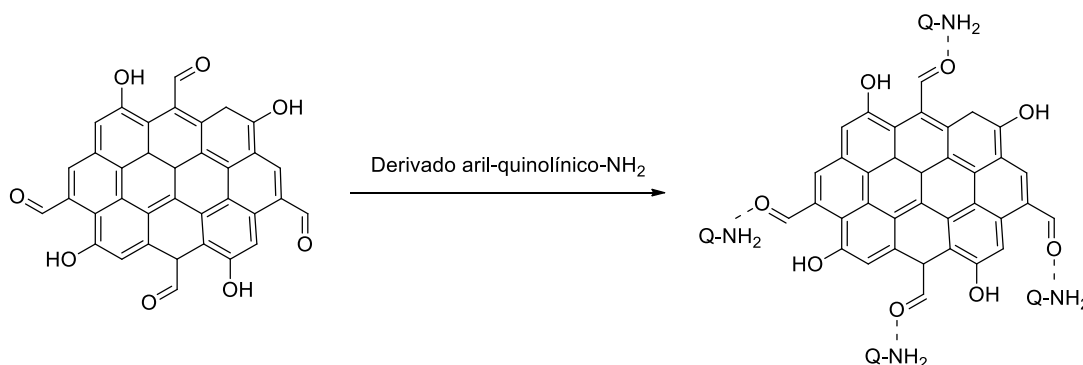
Esquema 14: Procedimento geral de acoplamento (via Base de Schiff) entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico.



Aproximadamente 100 mg de rGO-CHO e 1,0 mmol do derivado amino-quinolínico foram introduzidos num balão redondo com 20 mL de etanol, colocados no ultrassom por 1h e posteriormente agitados e refluxados por 24h. A mistura foi filtrada e lavada com etanol, seca em estufa e em pressão reduzida.

Adsorção:

Esquema 15: Procedimento geral de adsorção entre o rGO-CHO e derivado amino-quinolínico.



Aproximadamente 100 mg de rGO-CHO e 0,05 mmol do derivado amino-quinolínico foram suspensos em 1 mL de etanol num microtubo (tipo Eppendorf®) e colocados em ultrassom por 1h. A mistura foi filtrada, seca em estufa e em pressão reduzida e posteriormente pulverizada em almofariz e pistilo. Procedimentos adaptados de Hong et. al. (HONG, 2018)

4.9. Procedimento geral para montagem de dispositivos solares de perovskita

Primeiramente, os substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) 2,2 mm, 7-8 Ohm / Sq FTO TEC 7 – MSE Supplies nas dimensões de 2,5cm x 2,5cm (altura x largura) foram corroídos pelo método químico utilizando zinco em pó e ácido clorídrico concentrado de modo a se obter uma faixa de vidro não-condutor. Após o ataque químico o FTO foi lavado com água deionizada e detergente Extran® diluído na proporção 50% v/v em água. Em seguida os substratos foram lavados com água, acetona e isopropanol por 20 min cada em banho ultrassônico. Os substratos foram secos em N₂ e levados para a *glove box* (MBraun modelo UNIlab Pro). Em seguida, é depositada o material transportador de elétrons (ETM) compacta de Nb₂O₅, a partir de uma solução de 25 µL de etóxido de nióbio, 2 mL de etanol e 40 µL de ácido clorídrico (2 M), que ficou 2h sob agitação à temperatura ambiente, depois depositada sobre o FTO por *spin coating* a 4000 rpm por 30 segundos com uma aceleração de 500 rpm.s⁻¹, utilizando o *spin coater* da marca Laurell modelo WS 400B 6NPP Lite. Os filmes passaram por um pré-tratamento térmico na chapa aquecedora a 150 °C por 30 min. Em cima do Nb₂O₅, é depositada um ETM mesoporosa de TiO₂, a partir de uma pasta comercial da Greatcell Solar Materials (30-NRD) de TiO₂ depositada por *spin coating* usando uma solução de 150 mg/mL em Álcool Etílico P.A. a 3000 rpm por 30s. Os filmes passaram por pré-tratamento em chapa aquecedora a 110°C/10 min para evaporação do solvente. Os substratos de FTO contendo as camadas de ETM foram tratados termicamente por um programa de 3 etapas, a 150 °C por 30 min, seguido de 370 °C por 30 min e por último a 550 °C por 60 min sob rampa de aquecimento de 5 °C por min. A camada de perovskita foi depositada sobre o ETM, a partir de uma solução em DMF:DMSO 4:1 de 1,2 M de PbI₂, 1,0 M de HNCHNH₂I e 0,2 M de CsI mantida sob aquecimento (70 °C) e agitação por uma noite, depois filtrada com um filtro PTFE de 0,20 µm e depositada ainda quente por *spin coating* a 1000 rpm por 6s seguido de 6000 rpm por 25s, adicionando o anti-solvente clorobenzeno 5 segundos antes do final do tempo de rotação. Os filmes foram tratados a 60 °C por 2 min para evaporação do solvente e cristalização e 120 °C por 30 min para a formação do filme de perovskita. A camada HTM foi depositada sob a perovskita, a partir de a solução contendo 73 mg de Spiro-OMeTAD em 1 mL de clorobenzeno dopada com 29 µL de 4-terc-butil piridina, 29 µL de solução de complexo de cobalto FK209 (300 mg/ml em

acetonitrila) e 18 μL de bis(trifluorometanossulfonil)imida de lítio (Li-TFSI) (520 mg/ml em acetonitrila), por *spin coating* a 4000 rpm por 60 s. Nos dispositivos com o rGO no HTM, ao invés de clorobenzeno puro foi utilizada uma dispersão de rGO em clorobenzeno (0,5 mg/ml) como solvente, preparada ao sonicar o rGO no clorobenzeno por 4 horas em banho ultrassônico. Por fim foi depositado o contato metálico de 80 nm de espessura, por evaporação térmica utilizando ouro a uma taxa de 0,2 Å/s nos primeiros 5 nm e 1 Å/s nos 75 nm restantes. A espessura foi medida durante a evaporação por um sensor de Quartzo marca Inficon modelo SQM 160 acoplado a evaporadora HHV auto 306.

5. CONCLUSÕES

Inicialmente, foi possível sintetizar os derivados do grafeno utilizando o método proposto com alto rendimento, maior que 85%. Caracterizações do material puderam comprovar suas diferenças físico-químicas em relação ao grafite, seu precursor. Paralelamente, as quinolinas propostas até aqui puderam ser sintetizadas (e comprovadas por RMN), com rendimentos superiores a 30% por duas metodologias distintas, tanto com ácido clorídrico em água ou etanol como com pentacloreto de nióbio em acetonitrila, dando a flexibilidade procedimental de escolher entre a rota mais verde ou a de melhor rendimento, respectivamente.

Paralelamente, o procedimento de associação do derivado quinolínico com o rGO-CHO mostrou-se promissora, uma vez que os termogramas demonstraram mudança de comportamento térmico quando comparamos o substrato carbônico isolado e os seus resultados reacionais quando adsorvidos ou acoplados a quinolina. De fato, no caso do acoplamento, o termograma sugeriu uma efetiva ligação via C=N, permitindo que a pesquisa prosseguisse com a ideia original de ajustar os níveis eletrônicos destas novas estruturas π -doador-receptor para utilizá-las em novos HTM em novas CSO de perovskita.

Por fim, os dispositivos fotovoltaicos foram elaborados utilizando três arquiteturas tradicionais aproveitando o novo derivado de rGO funcionalizado tanto como um aditivo ao tradicional Spiro-OMeTAD em HTM como também numa experimentação como ETM associado ao Nb₂O₅ e/ou TiO₂ mesoporoso. A caracterização elétrica via curvas de densidade de corrente vs. potencial (JxV) foi realizada. Primeiro, verificou-se que, nessa atual metodologia, o derivado de grafeno prejudica o desempenho das células quando atua como um ETM isolado, ou seja, sem a presença do óxido de titânio mesoporoso, apresentando eficiência de 1,95%. Porém, apresenta desempenho razoável ao agir simultaneamente como aditivo ao Spiro-OMeTAD (num HTM) e como camada adicional ao TiO₂-m (num ETM) com uma eficiência de 9,93%, quando comparado a obtida pelo padrão de referência (14,99%).

6. REFERÊNCIAS

ABDOLHOSSEINZADEH, S., ASGHARZADEH, H., SEOP KIM, H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. **Scientific Reports**, 10160, 2015. <https://doi.org/10.1038/srep10160>

ACIK, M., DARLING, S. B. Graphene in perovskite solar cells: device design, characterization and implementation. **Journal of Materials Chemistry A**. n. 17, v. 4, p. 6185-6235, 2016. [DOI:10.1039/C5TA09911K](https://doi.org/10.1039/C5TA09911K)

AOUF, R. S.; Buckminsterfullerene, diamond and graphite illustrate "the very rich chemistry of carbon". **Dezeen**, Londres, 25 de jun de 2021. Disponível em: <<https://www.dezeen.com/2021/06/25/carbon-allotropes-buckminsterfullerene-andrei-khlobystov/>> Acesso em: 15 de mar. de 2023.

ARISAWA, M., THEERALADANON, C., NISHIDA, A., NAKAGAWA, M. Synthesis of substituted 1, 2-dihydroquinolines and quinolines using ene–ene metathesis and ene–enol ether metathesis. **Tetrahedron Letters**. n. 45, v. 42, p. 8029-8033, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01714-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01714-2)

AVENSTON. History of solar energy prices, maio 2023. Disponível em: <<https://avenston.com/en/articles/pv-cost-history/#:~:text=In%201975%2C%20the%20first%20solar,in%20the%20last%2010%20years>>. Acesso em 02/04/2024.

BARTOLOMEU, A. A., BROCKSOM, T. J., DA SILVA FILHO, L. C., OLIVEIRA, K. T. Multicomponent reactions mediated by NbCl₅ for the synthesis of phthalonitrile-quinoline dyads: Methodology, scope, mechanistic insights and applications in phthalocyanine synthesis. **Dyes and Pigments**, v. 151, p. 391-402, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.065>

BOUSQUET, A., AWADA, H., HIORNS, R. C., CHRISTINE LARTIGAU-DAGRON, C., BILLON, L. Conjugated-polymer grafting on inorganic and organic substrates: A new trend in organic electronic materials. **Progress in Polymer Science**, n. 11, v. 39, p. 1847-1877, 2014. [10.1016/j.progpolymsci.2014.03.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.03.003)

BOXWELL, M. **Solar Electricity Handbook: A Simple, Practical Guide to Solar Energy**. p. 41–42, 2012.

BRIDHKOTI, J. P., GAHLAUT, R., JOSHI, H. C., PANT, S. Effect of positional substitution of amino group on excited state dipole moments of quinoline. **Journal of Luminescence**. n. 9, v. 131, p. 1869-1873, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.04.038>

CHODOS, ALAN. April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. **APS News**, Berwyn Heights, Maryland, EUA, abril 2009. Disponível em: < <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm> >. Acesso em: 02/04/2024

CHEN, Q., MARCO, N., YANG, Y., SONG, T., CHEN, C., ZHAO, H., HONG, Z., ZHOU, H., YANG, Y. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**. n. 3, v. 10, p. 355-396. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.009>

CHENG, Y., WUB, X., XU, H. Catalytic decomposition of hydrous hydrazine for hydrogen production. **Sustainable Energy Fuels**. v. 3, 343-365, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8SE00538A>

CHO, C. S., KIM, J. S., OH, B. H., KIM, T., SHIM, S. C., NAM SIK YOON, N. S. Ruthenium-catalyzed synthesis of quinolines from anilines and allylammonium chlorides in an aqueous medium via amine exchange reaction. **Tetrahedron**. n. 39, v. 56, p. 7747-7750, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00694-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00694-3)

CHOI, H. et al. Novel organic sensitizers with a quinoline unit for efficient dye-sensitized solar cells. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. n. 1, v. 31, p. 125-132, 2010. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.01.125>

CGN Brazil Energy, Parque Solar Nova Olinda – PI, abril, 2024. Disponível em: < <https://cgnbe.com.br/empreendimento/parque-solar-nova-olinda/> >. Disponível em 02/04/2024.

DOS SANTOS, G. C. Estudos sobre a síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de derivados quinolínicos com estrutura doador- π -aceptor, para utilização como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista. Bauru – 2019.

DUMOUCHEL, S. et al. Tributylmagnesium ate complex-mediated bromine–magnesium exchange of bromoquinolines: a convenient access to functionalized quinolines. **Tetrahedron letters**. n. 10, v. 44, p. 2033-2035, 2003.

EDF RENEWABLES, Usinas Fotovoltaicas Pirapora. Disponível em: <<https://edf-re.com.br/nossos-projetos/solares/>>. Acesso em 02/04/2024.

Energy, **Royal Society of Chemistry**, 2014. Disponível em: <<https://www.rsc.org/campaigning-outreach/global-challenges/energy/>> Acesso em 22-03-2023.

FRANK, O., MOHR, M., MAULTZSCH, J., THOMSEN, C., RIAZ, I., JALIL, R. et al. Raman 2D-Band Splitting in Graphene: Theory and experiment. **ACS Nano**, 5(3), 2231-2239, 2012. <http://dx.doi.org/10.1021/nn103493g>

FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS, **Photovoltaics Report**. 2015. Disponível em: <<https://docplayer.net/7275961-Photovoltaics-report-prepared-by-fraunhofer-institute-for-solar-energy-systems-ise-with-support-of-pse-ag.html>> Acesso em: 21-mar-2023.

GANESAN, P. et al. Molecular engineering of 2-quinolinone based anchoring groups for dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**. n. 30, v. 118, p. 16896-16903, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp5004352>

GÜNES, S., NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107(4), p. 1324-1338. 2007. DOI: [10.1021/cr050149z](https://doi.org/10.1021/cr050149z)

HICKS, J. L., HEYS, J. R. Synthesis of 6-substituted benzo[a]pyrene- α -14C derivatives. **Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals**. n. 10, v. 18, p. 457-1464, 1981. <https://doi.org/10.1002/jlcr.2580181009>

Incoming Sunlight. **National Aeronautics and Space Administration (NASA)**. Disponível em: <<https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance/page2.php#:~:text=At%2>>

[0Earth's%20average%20distance%20from,most%20recent%20NASA%20satellite%20missions.>](#) Acesso em 22-03-2022.

INEICHEN, P., PEREZ, R., SEALS, R. Modeling daylight availability and irradiance components from direct and global irradiance. **Solar Energy**, v. 65(1), p. 1-14, 1999.

JOSEPH, B., DARRO, F., BÉHARD, A., LESUR, B., COLLIGNON, F., DECAESTECKER, C., FRYDMAN, A., GUILLAUMET, G., KISS, R. 3-Aryl-2-quinolone derivatives: synthesis and characterization of in vitro and in vivo antitumor effects with emphasis on a new therapeutical target connected with cell migration. **Journal of medicinal chemistry**. n. 12, v. 45 p. 2543-2555, 2002. <https://doi.org/10.1021/jm010978m>

JUNG, H. S., KWON, P. S., LEE, J. W., KIM, J., HONG, C. S., KIM, J. W., YAN, S., LEE, J. Y., LEE, J. H., JOO, T., KIM, J. S. Coumarin-derived Cu²⁺ -selective fluorescence sensor: synthesis, mechanisms, and applications in living cells. **Journal of the American Chemical Society**. n. 5, v. 131, p. 2008-2012, 2009. DOI: [10.1021/ja808611d](https://doi.org/10.1021/ja808611d)

JUNG, J. W., JO, J. W., JUNG, E. H., JO, W. H. Recent progress in high efficiency polymer solar cells by rational design and energy level tuning of low bandgap copolymers with various electron-withdrawing units. **Organic Electronics**. v. 31: p. 149-170, 2016. DOI [10.1016/j.orgel.2016.01.034](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.034)

KIM, J., SHIN, I., KIM, H., LEE, J. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium (III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**. n. 6, v. 127, p. 1614-1615, 2005. <https://doi.org/10.1021/ja043721x>

KOCIUBINSKA, A., GUBERNATOR, J., GODLEWSKA, J., STASIUK, M., KOZUBEK, A., PECZYŃSKA-CZOCH, W., OPOLSKI, A., KACZMAREK, L. A derivative of 5-H-indolo [2, 3-b] quinoline-a novel liposomally-formulated anticancer agent. **Cellular and Molecular Biology Letters**, n. 2, v. 7, 2002.

KOEZUKA, H., TSUMURA, A., ANDO, T. Proceedings of the International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synthetic Metals*, 18(1): p. 699-704. 1987.

KOVTUN, A., JONES, D., DELL'ELCE, S., TREOSSI, E., LISCIO, A., PALERMO, V. Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy. **Carbon**, v. 143, p. 268-275, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.012>

LARAS, Y., HUGUES, V., CHANDRASEKARAN, Y., BLANCHARD-DESCE, M., ACHER, F. C., PIETRANCOSTA, N. Synthesis of quinoline dicarboxylic esters as biocompatible fluorescent tags. **The Journal of organic chemistry**, n. 18, v. 77, p. 8294-8302, 2012. <https://doi.org/10.1021/jo301652j>

LETHEBY, H., XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, 15(0): p. 161-163, 1862.

LI, X., WANG, H., ROBINSON, J. T. Graphene oxide: synthesis, reduction, and biomedical applications. **Journal of biomedical nanotechnology**, n. 11(5), p. 857-876, 2015

LIU, Y., WU, M., ZHANG, Y., QIU, J. Graphene oxide quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis, and photovoltaic devices. **Chemical Society Reviews**, v. 45(5), p. 118-127, 2016.

LONGi, LONGi sets a new world record of 33.9% for the efficiency of crystalline silicon-perovskite tandem solar cells. **LONGi News**. Novembro, 2022. Xi'An, China. Disponível em: < <https://www.longi.com/en/news/new-world-record-for-the-efficiency-of-crystalline-silicon-perovskite-tandem-solar-cells/> >. Acesso em: 02/04/2024.

LU, L.; ZHENG, T.; WU, Q.; SCHNEIDER, AM; ZHAO, D.; YU. L. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. **Chem Rev**. 115(23):12666-731, 2015. [DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00098](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098)

MA, S., ZHANG, H., ZHAO, N., CHENG, Y., WANG, M. SHENA, Y. GUOLI, T. TU. Spiro-thiophene derivatives as hole-transport materials for perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 23, v. 3, p. 12139-12144, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TA01155H>

MADSUHA, A. F., VAN PHAM, C., ECK, M., NEUKOM, M., KRUEGER, M. Improved Hole Injection in Bulk Heterojunction (BHJ) Hybrid Solar Cells by Applying a Thermally

Reduced Graphene Oxide Buffer Layer. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2018. <https://doi.org/10.1155/2019/6095863>

MARTIN, C. L., GOSWAMI, D. Y. Solar energy pocket reference. **Earthscan**. p. 45, 2005. ISBN 978-1-84407-306-1.

MARTINS, L. M.; MORENO, V. F.; ROSÁRIO, I. S.; GRAEFF, C. F. DE O.; DA SILVA FILHO, L. C. Bronsted Acid Mediated Facile Greener Multicomponent Synthesis of 2,4-Diaryl-Quinoline Derivatives in Water. **Orbital: Electron. J. Chem.** v. 14, p. 1-9, 2022. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v14i1.1689>

MILLS, A., WISER, R., BARBOSE, G. The potential size of the US rooftop solar PV market: technical potential and market barriers. **Energy Policy**, v. 67, p. 159-171, 2014.

Ministério de Minas e Energia (MME). Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE) (2022), Governo Federal da República Federativa do Brasil. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/PDE%202031_RevisaoPosCP_rvFinal_v2.pdf> Acesso em 22-03-2023

MOULÉ, A. J., CHANG, L., THAMBIDURAI, C., VIDUA, R., STROEVE, P. Hybrid solar cells: basic principles and the role of ligands. **Journal of Materials Chemistry**. v. 22(6): p. 2351-2368, 2012. <https://doi.org/10.1039/C1JM14829J>

NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BHOWMIK, P. K. Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction. **Tetrahedron**. n. 48, v. 66p. 9319-9326, 2010. [DOI10.1016/j.tet.2010.09.108](https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.09.108)

NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K. The rise of graphene. **Nature materials**, v. p. 6(3), 183-191, 2007 <https://doi.org/10.1038/nmat1849>

PANDEYA, S. N.; TYAGI, A. Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v.3, p.53-61, 2011.

PELLERANO, C., SAVINI, L., MASSARELLI, P., BRUNI, G., FIASCHI, A. I. New quinoline derivatives: synthesis and evaluation for antiinflammatory and analgesic properties. **Farmaco (Societa Chimica Italiana)**. n. 3, v. 45, p. 269-284, 1990.

PIERRO, BRUNO DE. Para aproveitar o sol, estudo indica áreas favoráveis para explorar a energia solar no Brasil (Atlas). **Revista Fapesp**, São Paulo, agosto 2017. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/para-aproveitar-o-sol/>>. Acesso em: 02/04/2024.

RAUGEI, M., LECCISI, E., FTHENAKIS, V. M. Energy and environmental balances of solar photovoltaic systems: A review and harmonization of key methodologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 2168-2181, 2018.

REESE, C., ROBERTS, M., LING, M., BAO, Z. Organic thin film transistors, **Materials Today**, n. 9, v. 7, p. 20-27, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00398-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00398-0)

RENNO, A. D., SANTAMARIA-ARTIGAS, A., SABBURG, J. The importance of measuring solar irradiance. In **Solar Energy Forecasting and Resource Assessment (Springer)**, p. 29-51, 2013.

RUMER, J.W.; MCCULLOCH, I. Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability. **Materials Today**, 18(8): p. 425-435, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.04.001>

SERNA, P. et al. Selective hydrogenation of nitrocyclohexane to cyclohexanone oxime with H₂ on decorated Pt nanoparticles. **Journal of Catalysis**, n. 2, v. 263. p. 328-334, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.025>

SHENG, R., WANG, P., GAO, Y., WU, Y., LIU, W., MA, J., LI, H., WU, S. Colorimetric test kit for Cu²⁺ detection. **Organic letters**. n. 21, v. 10, p. 5015-5018, 2008. DOI: [10.1021/ol802117p](https://doi.org/10.1021/ol802117p)

SHI, D., QIN, X., LI, Y., HE, Y., ZHONG, C., PAN, J., DONG, H., XU, W., LI, T., HU, W., BRÉDAS, J., BAKR, O. M. Spiro-OMeTAD single crystals: Remarkably enhanced charge-carrier transport via mesoscale ordering. **Science Advances**. n. 2, v. 4. 2016. DOI: [10.1126/sciadv.1501491](https://doi.org/10.1126/sciadv.1501491)

SMITH, Z. A., TAYLOR, K. D., Renewable and alternative energy resources: a reference handbook. Santa Barbara, ABC-CLIO, 2008.

SMITH, J. K., & JOHNSON, L. M. Quinoline: Aromatic Heterocyclic Compound and its Applications. **Journal of Organic Chemistry**, 35(2), 102-115. 2022.

Solar Energy Perspectives: Executive Summary. **International Energy Agency (IEA)**, 2011. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/solar-energy-perspectives>> Acesso em 22-03-2023.

SZAFRANIEC-GOROL, G et. al. Novel iridium (III) complexes based on 2-(2, 2'-bithien-5-yl)-quinoline. Synthesis, photophysical, photochemical and DFT studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 498-508, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.020>

Trends in Photovoltaic applications – Survey report of selected IEA countries between 1992 and 2011. (2012) Disponível em: https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2020/01/tr_2011.pdf . Acesso em: 21-mar-2023.

VLAHOV, R., PARUSHEV, S., VLAHOV, J. Synthesis of some new quinoline derivatives - potential antimalarial drugs. **Pure & Appl. Chem.** n. 7, v. 62, pp. 1303-1306, 1990.

WERNER, W., IRENE, B., GERHARD, F. Solar Heat Worldwide – Markets and Contribution to the Energy Supply. **International Energy Agency (IEA)**, 2006. Disponível em <http://www.iea-shc.org/data/sites/1/publications/IEA-SHC_Solar_Heat_Worldwide-2008.pdf> Acesso em 22-03-2023.

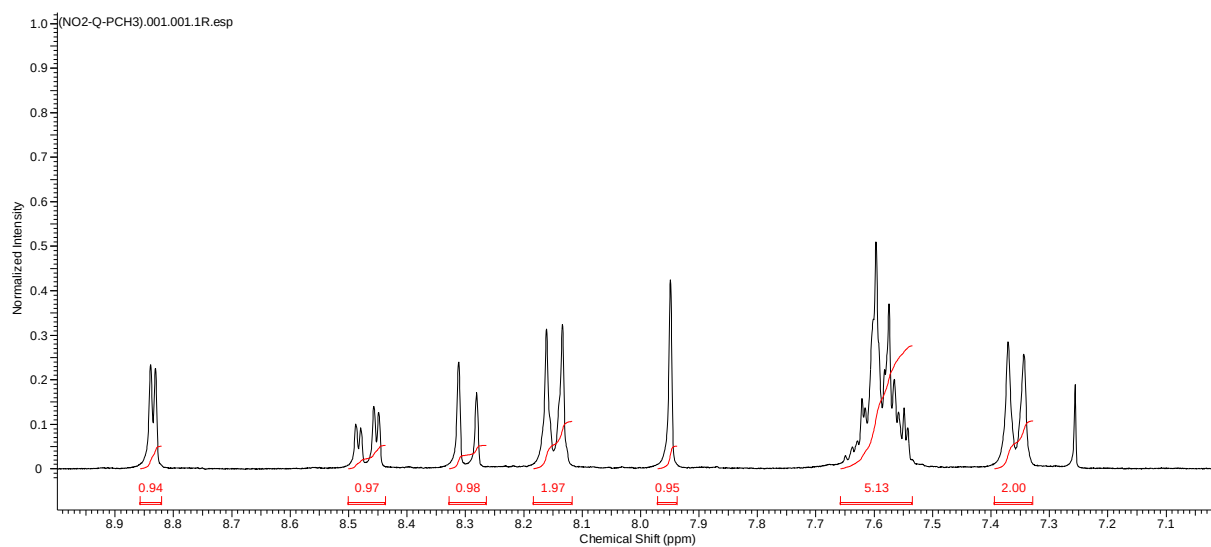
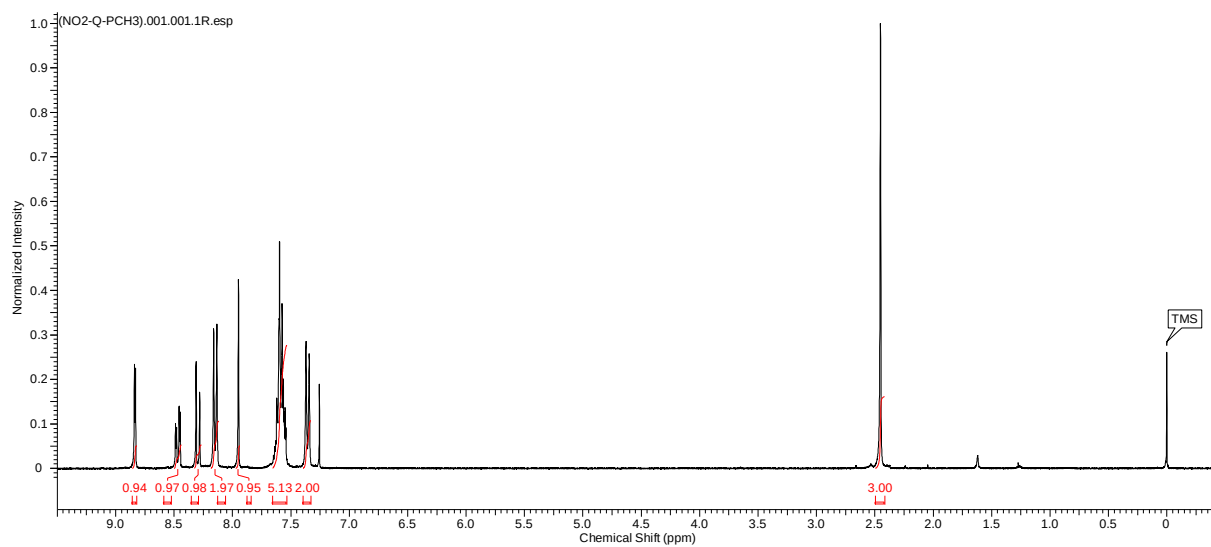
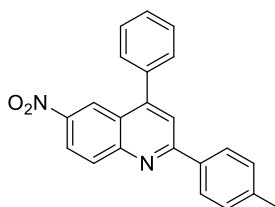
WU, M., LI, J., WANG, S., LIU, Y., ZHANG, Y., & QIU, J. Graphene oxide nanoribbons derived from inorganic graphene precursors: Synthesis and applications. **Advanced Materials**, v. 28(39), p. 8604-8627, 2016.

WU, M., LU, T., CHEN, Y., WANG, S., LIU, Y., ZHANG, Y., QIU, J. The recent progress of graphene oxide aerogels in energy conversion and storage. **Advanced Energy Materials**. v. 7(24), 1701126, 2017.

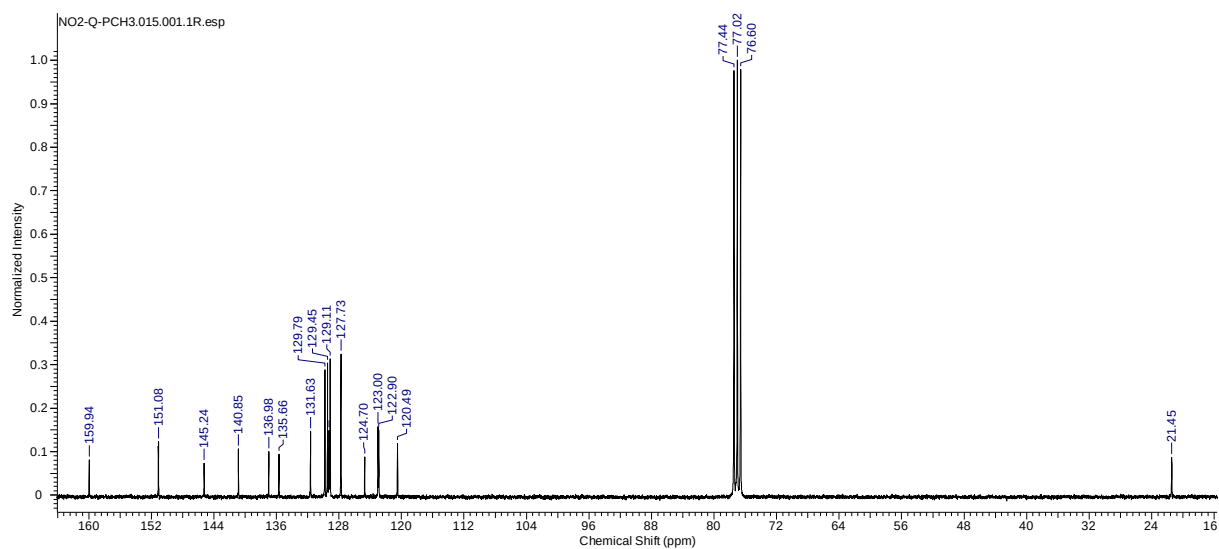
7. APÊNDICE

Espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos compostos anq(1-4)

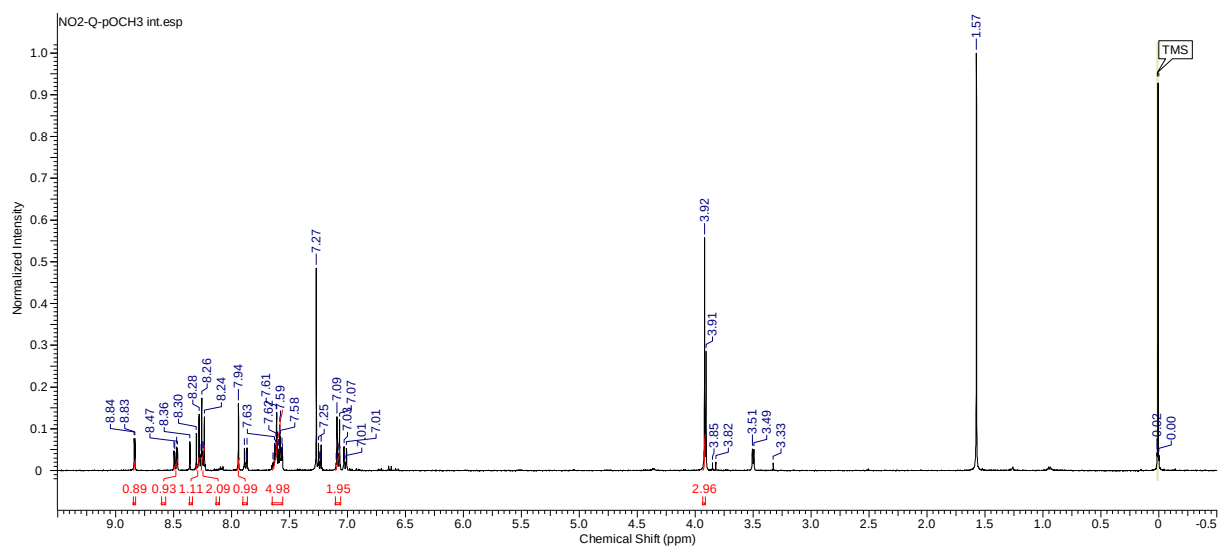
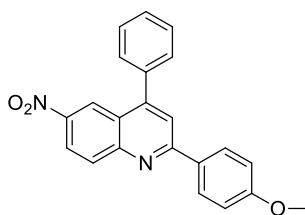
Espectro de RMN ^1H do composto anq1 ($\text{NO}_2\text{-Q-pCH}_3$)

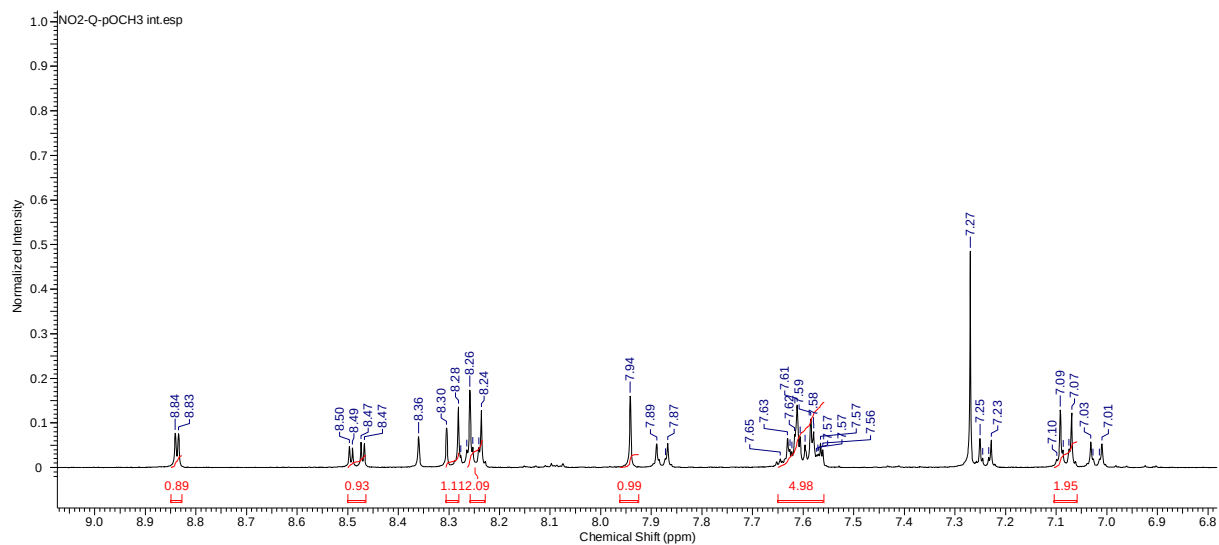


Espectro de RMN ^{13}C do composto anq1 ($\text{NO}_2\text{-Q-pCH}_3$)

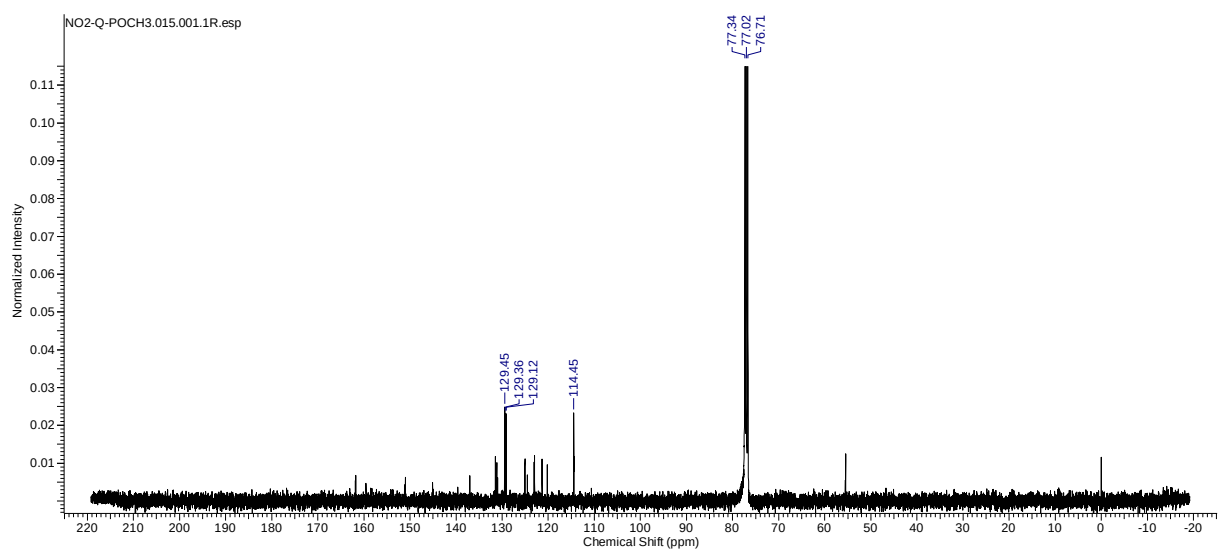


Espectro de RMN ^1H do composto anq2 ($\text{NO}_2\text{-Q-pOCH}_3$)

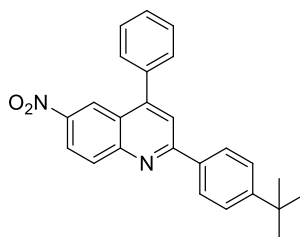


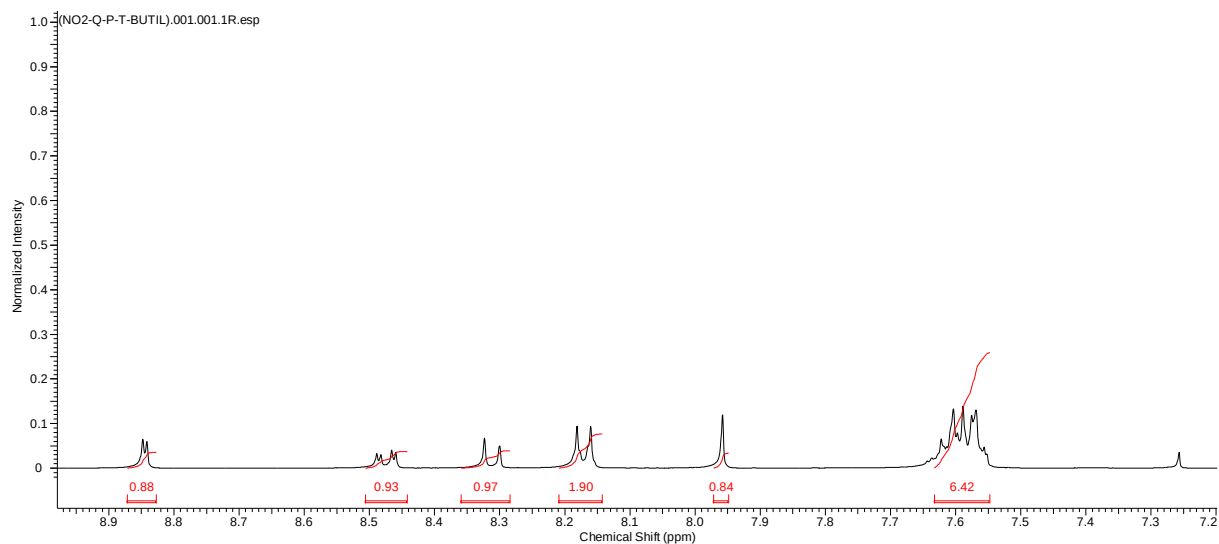
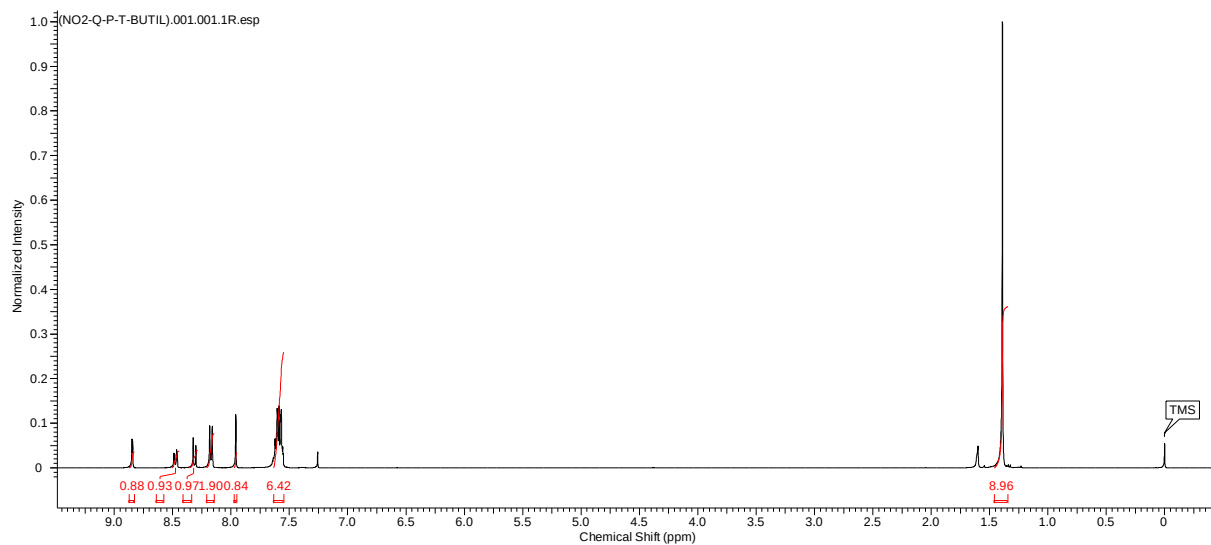


Espectro de RMN ^{13}C do composto anq2 ($\text{NO}_2\text{-Q-pOCH}_3$)

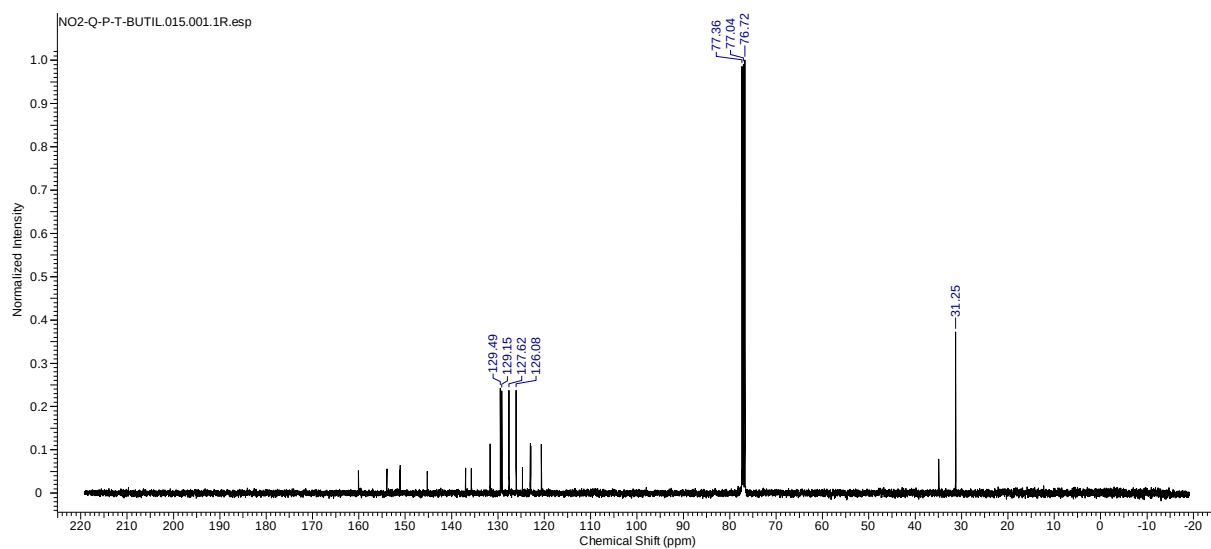


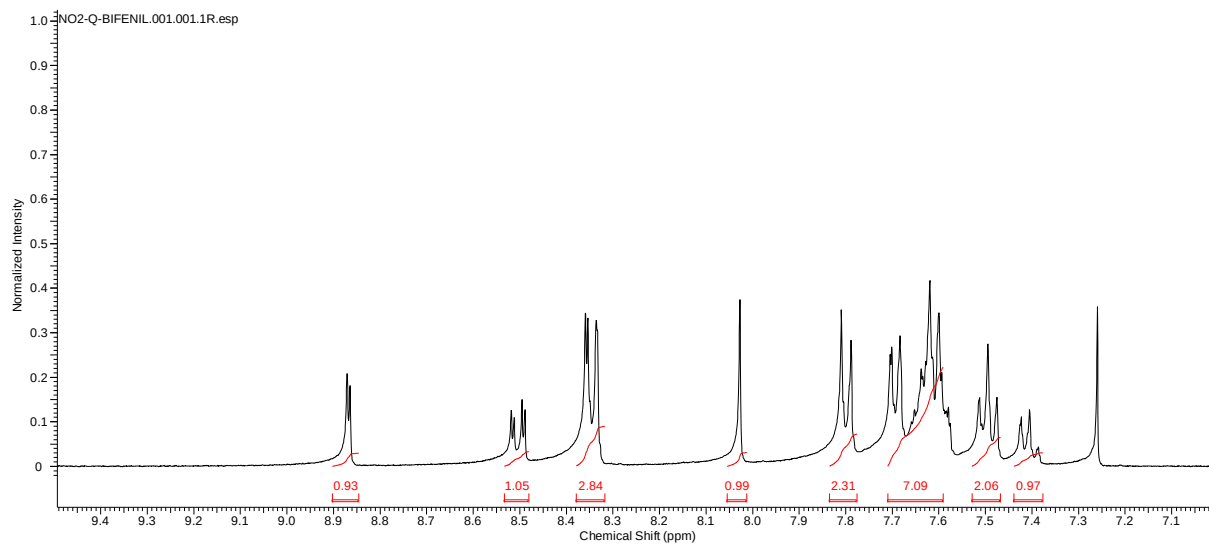
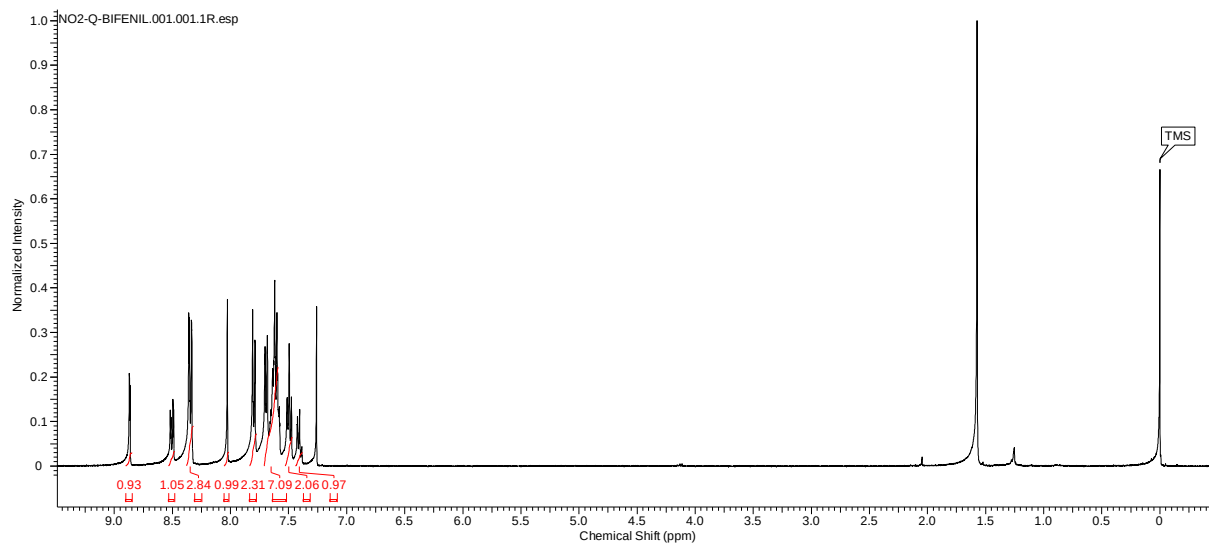
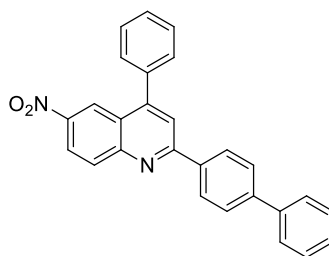
Espectro de RMN ^1H do composto anq3 ($\text{NO}_2\text{-Q-p-t-butil}$)

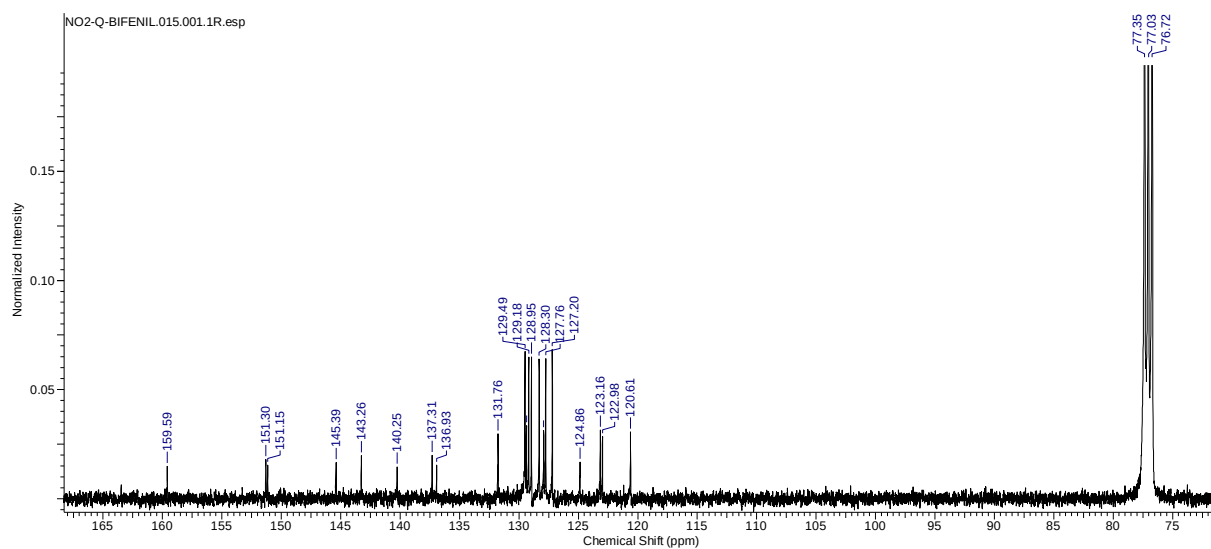
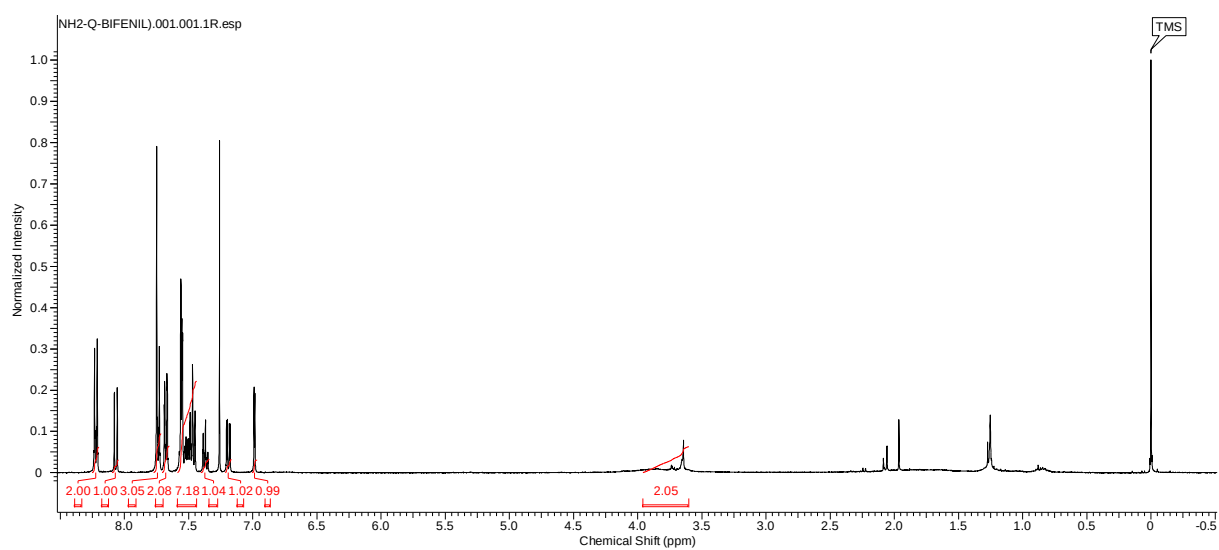
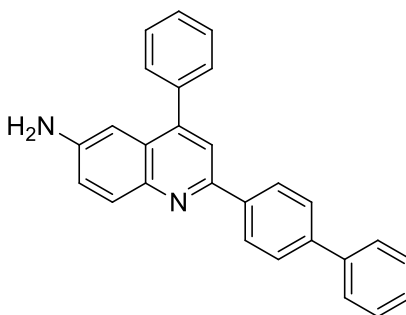


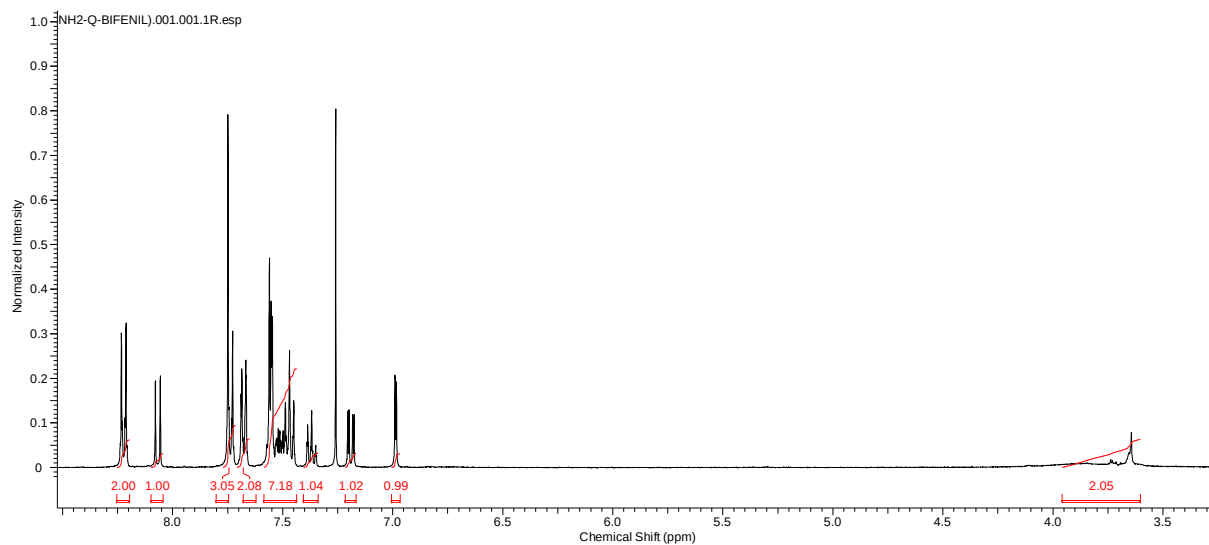


Espectro de RMN ¹³C do composto anq3 (NO₂-Q-p-t-butil)

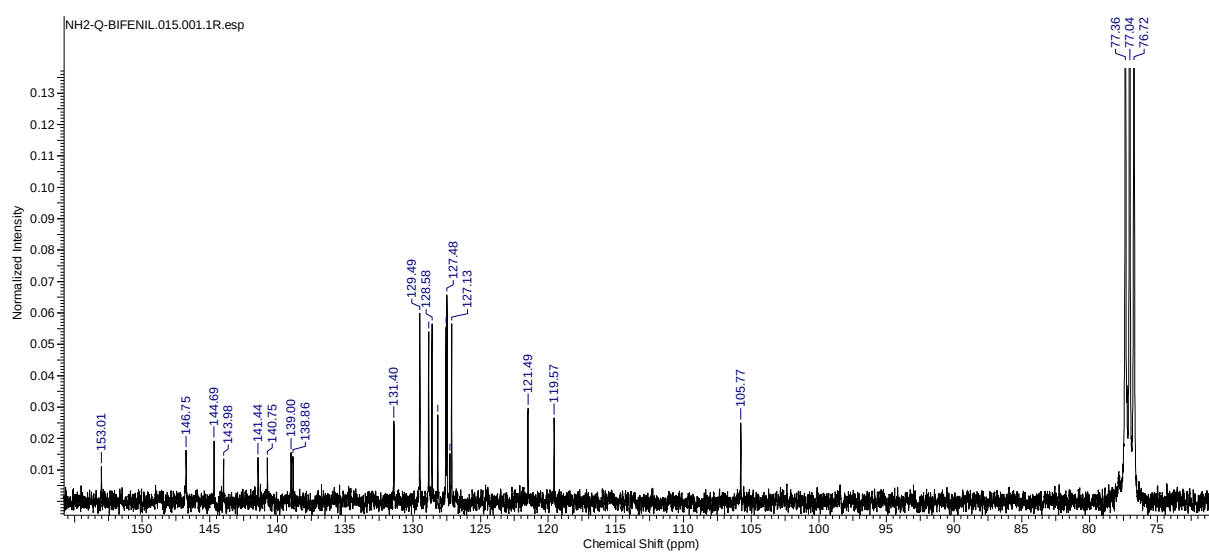


Espectro de RMN ^1H do composto anq4 (NO₂-Q-p-bifenil)

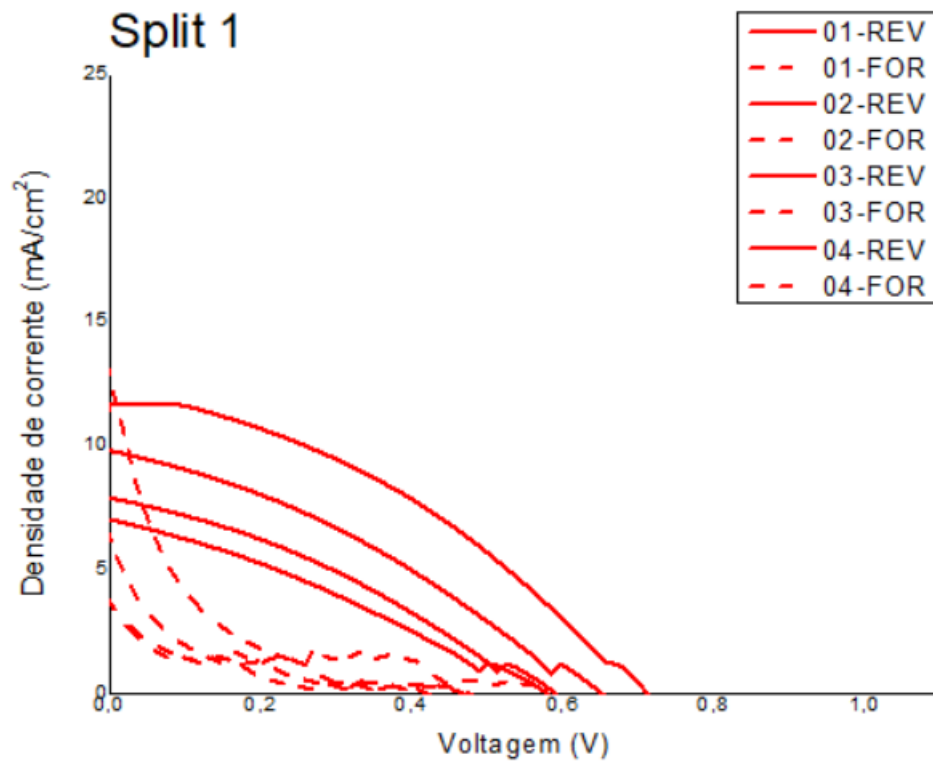
Espectro de RMN ^{13}C do composto anq4 (NO₂-Q-p-bifenil)Espectro de RMN ^1H do composto aaq4 (NH₂-Q-p-bifenil)



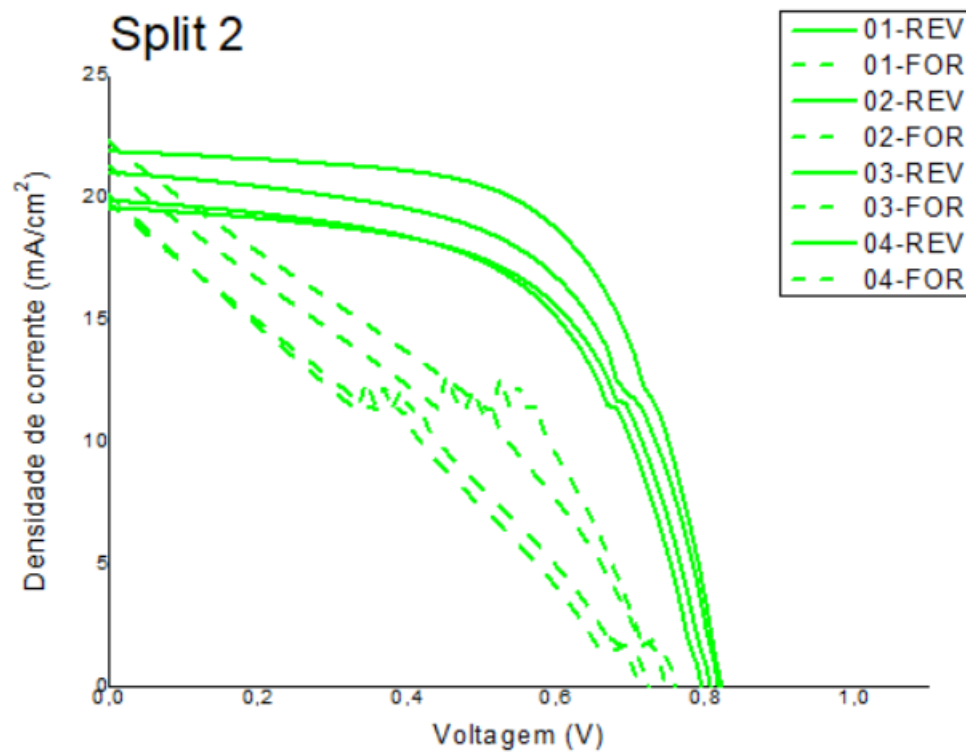
Espectro de RMN ^{13}C do composto aaq4 ($\text{NH}_2\text{-Q-p-bifenil}$)



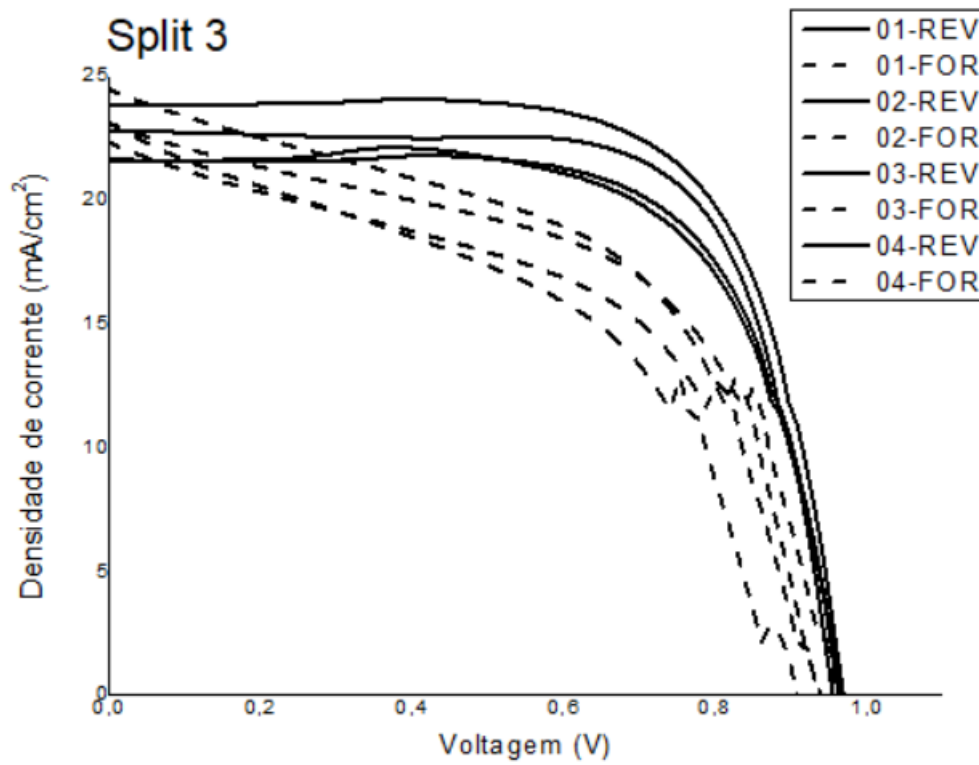
Curvas JxV do dispositivo Split 1



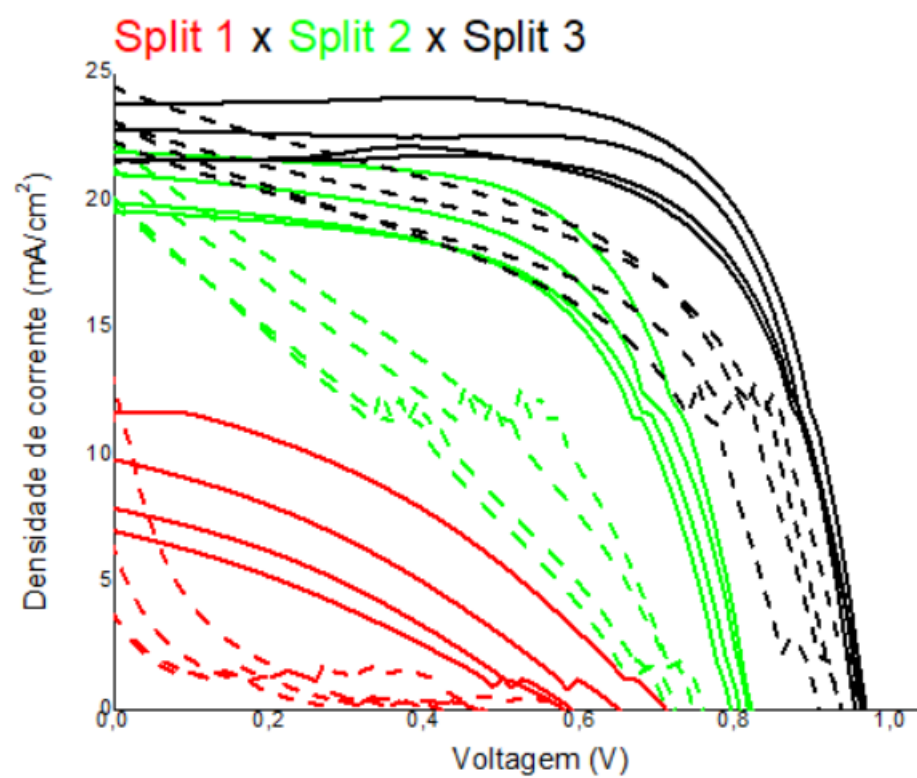
Curvas JxV do dispositivo Split 2



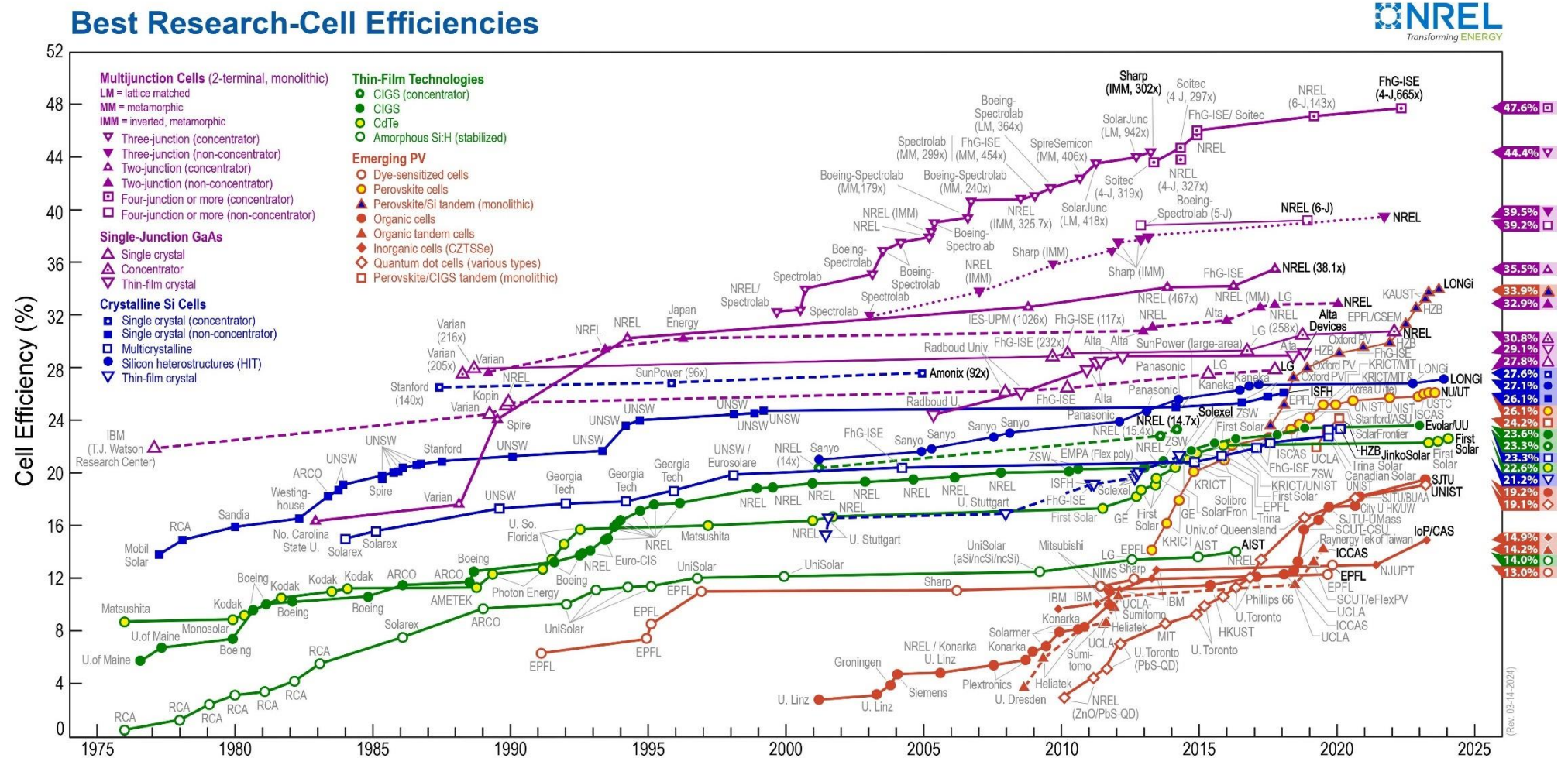
Curvas JxV do dispositivo Split 3



Curvas JxV do dispositivo Split 1, 2 e 3



Melhores resultados de pesquisa para eficiência de células solares. Fonte: NREL, Colorado, EUA (2024).



Melhores resultados de pesquisa para eficiência de células solares emergentes. Fonte: NREL, Colorado, EUA (2024).

