



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS, TECNOLOGIAS E SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Antonio Alfredo Andrade Chepluki

**Pontos quânticos de carbono aplicados em concentradores solares
luminescentes**

Araranguá - SC
2024

Antonio Alfredo Andrade Chepluki

**Pontos quânticos de carbono aplicados em concentradores solares
luminescentes**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Ph.D.
Coorientador: Fernando Ely, Ph.D.

Araranguá - SC
2024

Andrade Chepluki, Antonio Alfredo

Pontos quânticos de carbono aplicados em concentradores solares luminescentes / Antonio Alfredo Andrade Chepluki ; orientador, Tiago Elias Allievi Frizon, coorientador, Fernando Ely, 2024.

76 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2024.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. Pontos quânticos de carbono. 3. Concentrador Solar Luminescente. 4. Nanomaterial. I. Allievi Frizon, Tiago Elias. II. Ely, Fernando. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. IV. Título.

Antonio Alfredo Andrade Chepluki

Pontos quânticos de carbono aplicados em concentradores solares luminescentes

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luciano Lopes Pfitscher, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Paloma Boeck Souza, Dra.

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.



Documento assinado digitalmente

Tiago Elias Allievi Frizon

Data: 10/06/2024 22:12:51-0300

CPF: ***.713.309-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente

Tiago Elias Allievi Frizon

Data: 10/06/2024 22:12:33-0300

CPF: ***.713.309-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Tiago Elias Allievi Frizon, Dr.
Orientador(a)

Araranguá, 2024

Dedico este trabalho ao meu pai Jorge Chepluki (*In memoriam*)
como forma de homenagem e agradecimento.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a minha família pelo apoio e educação fornecidos, com destaque aos meus pais, Jorge e Soeli, que sempre me incentivaram e estiveram presentes em todos os momentos necessários.

Ao meu namorado, Igor, pelo apoio, motivação e suporte.

Aos meus amigos Gustavo e Raphael que estão sempre presentes, apesar da distância.

Aos felinos Cleitinho, Rodolfo e a canina Pipoca, companheiros fiéis que supervisionaram todo desenvolvimento e escrita do trabalho.

Ao Prof. Tiago pela orientação, incentivo e conhecimento adquirido.

Ao Fernando Ely pela orientação, disponibilidade, incentivo e conhecimento adquirido.

A todos os professores que incentivaram a seguir o caminho da ciência.

Ao Kayo, do CTI, que me ensinou a operar um fluorímetro e outros equipamentos, pela paciência e conhecimentos repassados.

Ao Natanael do CTI, do laboratório de fotovoltaica, que desenvolveu os equipamentos para corte e laminação dos concentradores, auxiliou na montagem e avaliação dos protótipos.

Ao Natã, Eric, Luiz e outros membros do laboratório pelo companheirismo e apoio nos experimentos de laboratório.

Ao Laboratório de Materiais Avançados, que forneceu toda a estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela formação gratuita e de qualidade, bem como todas as pessoas que lutam para que esses direitos sejam garantidos.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer pelo acolhimento e disponibilização dos laboratórios para o desenvolvimento de parte da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade (PPGES-UFSC);

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram com o meu desenvolvimento pessoal e intelectual.

“A resposta à Grande Questão... Da Vida, o Universo e Tudo Mais... é...
Quarenta e dois” (O Guia do Mochileiro das Galáxias).

RESUMO

O aproveitamento da luz solar para a geração de energia elétrica é umas das formas mais promissoras para o suprimento da demanda energética mundial e combate as mudanças climáticas. A tecnologia fotovoltaica passou por várias melhorias nos últimos anos, porém sua integração a edificações ainda é limitada as paredes e telhados. A combinação de células fotovoltaicas com concentradores solares luminescentes permite ampliar essas aplicações, ao passo em que possibilita a geração de energia a partir de fachadas e janelas. Possuindo grande potencial de contribuição para o aumento da geração de energia na edificação. Concentradores Solares Luminescentes (CSLs) são dispositivos que utilizam um material fluorescente associado a placas de material transparente que atuam como guias ópticos. O fluoróforo absorve a radiação solar e a reemite em comprimentos mais longos, a luz reemitida é direcionada e concentrada até as bordas pela reflexão interna. Nas bordas, encontram-se células fotovoltaicas, as quais convertem a energia luminosa em elétrica. Existe uma gama de materiais que podem ser empregados como fluoróforos em CSLs, dentre estes, destaca-se os Pontos Quânticos de Carbono (PQCs), devido a suas propriedades ópticas superiores e emissão ajustável. Com base nisso, este trabalho apresenta a síntese de PQCs a partir do 1,3,6-trinitropireno (TNP) e sua aplicação em CSLs. A síntese do material foi otimizada de 24 h para 2 h, com um aumento no rendimento quântico do material em 5% (de 94,9% para 99,6%). O material obtido na condição otimizada (CD310) foi caracterizado estruturalmente e fotofisicamente. Onde, quando disperso em tolueno, apresentou picos de absorção em 292 nm e 495 nm, com emissão de fluorescência em 592 nm e um rendimento quântico elevado de 99,6%. Além disso, o material apresentou solvatocromismo, alterando sua emissão com o aumento da polaridade do solvente. Esta observação, associada as caracterizações estruturais, corrobora com a teoria de que o material é capaz de auto-organização o que levaria a formação de nanofolhas. O CD310 foi utilizado para a construção de um CSL, o qual apresentou um PCE de 0,39%, eficiência 10 vezes superior ao CSL montado sem a adição do nanomaterial, comprovando o seu potencial como fluoróforo em CSLs.

Palavras-chave: Concentrador Solar Luminescente; Ponto Quântico de Carbono; Nanomaterial.

ABSTRACT

The use of sunlight for the generation of electrical energy is one of the most promising ways to meet the global energy demand and combat climate change. Photovoltaic technology has undergone several improvements in recent years, but its integration into buildings is still limited to walls and roofs. The combination of photovoltaic cells with luminescent solar concentrators allows for the expansion of these applications, while enabling energy generation from facades and windows, possessing a great potential to contribute to the increase in energy generation in buildings. Luminescent Solar Concentrators (LSCs) are devices that use a fluorescent material combined with transparent material plates that act as optical guides. The fluorophore absorbs solar radiation and re-emits it at longer wavelengths; the re-emitted light is directed and concentrated to the edges by internal reflection. At the edges, photovoltaic cells are found, which convert the luminous energy into electrical energy. There is a range of materials that can be employed as fluorophores in LSCs, among these, Carbon Quantum Dots (CQDs) stand out due to their superior optical properties and adjustable emission. Based on this, this work presents the synthesis of CQDs from 1,3,6-trinitropyrene (TNP) and their application in LSCs. The synthesis of the material was optimized from 24 hours to 2 hours, with an increase in the quantum yield of the material by 5% (from 94.9% to 99.6%). The material obtained under optimized conditions (CD310) was structurally and photophysically characterized. When dispersed in toluene, it showed absorption peaks at 292 nm and 495 nm, with fluorescence emission at 592 nm and a high quantum yield of 99.6%. Furthermore, the material exhibited solvatochromism, changing its emission with the increase in solvent polarity. This observation, associated with structural characterizations, supports the theory that the material is capable of self-organization, which would lead to the formation of nanosheets. CD310 was used to construct an LSC which showed a PCE of 0.39% and efficiency 10 times higher than the LSC assembled without the addition of the nanomaterial, proving its potential as a fluorophore in LSCs.

Keywords: Luminescent Solar Concentrator; Carbon Quantum Dot; Nanomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de excitação e emissão para um material hipotético	19
Figura 2. Representação esquemática das propriedades ópticas ajustáveis do PQs	21
Figura 3. Tipos de pontos quânticos	22
Figura 4. Principais propriedades dos PQCs.....	23
Figura 5. Ilustração esquemática das abordagens de síntese de PQCs	25
Figura 6. Rotas sintéticas e exemplos de materiais empregados na síntese de PQCs	26
Figura 7. O processo de formação de PQC's na rota <i>bottom-up</i>	27
Figura 8. Princípio de funcionamento de um concentrador solar luminescente	29
Figura 9. Representação esquemática de alguns tipos de CSLs planares	31
Figura 10. Exemplo de aplicação de LSCs na arquitetura	31
Figura 11. Curva I-V e P-V de uma célula solar fotovoltaica	33
Figura 12. Exemplos de processos internos e externos que causam redução no desempenho do CSL.....	34
Figura 13. Configuração do sistema para avaliação do desempenho ótico de CSLs	35
Figura 14. Esquema de síntese do 1,3,6-trinitropireno (TNP) a partir do pireno	37
Figura 15. Etapas do processo de síntese dos PQC's: a) inserção dos reagentes; b) agitação ultrassônica da mistura; c) aquecimento da mistura em um reator solvotérmico; d) filtração a vácuo da mistura após a reação; d') retenção de cristais durante a filtração quando presentes; e) Filtração em membrana microporosa quando não há formação de cristais; e') lavagem dos cristais retidos no filtro com água ultrapura; f) concentração da mistura no evaporador rotativo; f') secagem dos cristais na estufa após a lavagem; g) cristais ou material sólido concentrado	38
Figura 16. Etapas para obtenção do filme de EVA contendo o PQC: a) preparo da solução, b) lamínula de vidro após limpeza, c) deposição da solução sobre o vidro, d) filme após deposição, e) lamínula sobre a chapa de aquecimento para evaporação do solvente e f) filme finalizado	40
Figura 17. Etapas para a construção do CSL.....	41
Figura 18. Etapas da montagem do dispositivo.....	42
Figura 19. Configuração do dispositivo durante a análise	43
Figura 20 - Unidade de medição de tensão e corrente	43

Figura 21. (a) Sistema utilizado para a nitração do Pireno, (b) imagem do produto da nitração 1,3,6-trinitropireno após a purificação e secagem	44
Figura 22. FTIR do produto (TNP) em comparação ao espectro do pireno	45
Figura 23. (a) Aspecto visual dos cristais do PQC sintetizado com 310 mg de H_3BO_3 (b) após solubilização dos cristais em tolueno sob luz ultravioleta de 380 nm.....	48
Figura 24. FTIR do precursor 1,3,6-trinitropireno, do PQC sintetizado sem ácido bórico e do PQC dopado com 310 mg de ácido bórico (CD310)	50
Figura 25. Imagens obtidas via MEV dos cristais do CD310 com ampliação de 100x (a) e 10000x (b), o cursor e o texto “Spectrum 1” indicam o ponto da análise via EDS	51
Figura 26. Proposta de estrutura química e funcionalizações para os PQCs baseados no TNP e PQCs dopados com Boro.....	52
Figura 27. Possível mecanismo de interação entre as nanopartículas que resulta na formação de nanofolhas	53
Figura 28. Análise de AFM do CD310 extraído do tolueno e depositado sobre placa de vidro	54
Figura 29. Espectro de emissão de fluorescência de alguns materiais sintetizados com diferentes condições (CD310: 2h e 310 mg de H_3BO_3).....	55
Figura 30. Espectro de absorção e de emissão de fluorescência do CD310 quando excitado em 495 nm	56
Figura 31. Espectro de emissão de fluorescência do CD310 suspenso em tolueno quando excitado em diferentes comprimentos de onda (390 a 495 nm).....	56
Figura 32. Gráfico da emissão de fluorescência vs excitação para o CD310 suspenso em tolueno.....	57
Figura 33. a) Espectro de emissão de fluorescência do CD310 em diferentes solventes e imagens das soluções analisadas contendo b) hexano, c) tolueno e d) acetato de etila, sob luz ambiente e radiação ultravioleta (380 nm)	58
Figura 34. Espectros de emissão de fluorescência do CD310 disperso em EVA (filme) e suspenso em tolueno (comprimento de onda de excitação de 495 nm)	60
Figura 35. a) Espectros de emissão de fluorescência para o filme do CD310 disperso em EVA em comparação a emissão do filme contendo apenas EVA e do vidro (comprimento de onda de excitação de 495 nm) e b) imagens dos filmes sob iluminação ultravioleta (380 nm).....	61

Figura 36. Imagens de algumas etapas da construção do protótipo de CSL: a) vidro ultraclear após limpeza, b) preparo da solução para deposição, c) deposição do filme sobre a placa de vidro e evaporação do solvente e d) protótipo após laminação térmica à vácuo sob luz ultravioleta (380 nm).....	62
Figura 37. Equipamento desenvolvido para o corte de células de silício (a) e detalhe do disco de corte (b).....	63
Figura 38. Célula fotovoltaica após o corte (a) e laminação (b)	63
Figura 39. Imagens do posicionamento das células no CSL (a), do suporte (b) e do dispositivo após montagem, durante ensaio de caracterização elétrica (c)	64
Figura 40. Curva I-V do CSL baseado no CD310	65
Figura 41. Curvas I-V do CSL com CD310 e outro laminado apenas com EVA	65
Figura 42. Potência gerada vs tempo.....	66
Figura 43. Curva I-V do CSL baseado no CD310 após 3 dias	67
Figura 44. Potência gerada vs tempo após 3 dias	67
Figura 45. Curvas I-V do CSL em diferentes condições de reflexão	68
Figura 46. Avaliação da estabilidade do CD310 suspenso em tolueno e em filme ...	69
Figura 47. Imagens do filme de CD310: a) em EVA no dia do preparo e b) após 30 dias exposto à luz ambiente	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados das reações de otimização da síntese dos PQCs	46
Tabela 2. Análise elementar do CD310 via EDS.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CCD	Cromatografia de Camada Delgada
CSL	Concentrador Solar Luminescente
DMF	Dimetilformamida
EDS	Espectrometria de raios-x por dispersão de energia
EVA	Acetato de etileno-vinila
FF	Fator de Forma
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Mais Alto
IV	Tensão vs Corrente
LUMO	Orbital Molecular Não Ocupado Mais Baixo
PCE	Eficiência de conversão de energia
PQC	Ponto Quântico de Carbono
PQG	Ponto Quântico de Grafeno
PS	Poliestireno
QY	<i>Quantum Yield</i> (Rendimento quântico)
RMN	Ressonância magnética nuclear
TNP	1,3,6-trinitropireno
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	FOTOLUMINESCENCIA E RENDIMENTO QUÂNTICO	18
2.2	PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO.....	19
2.3	METODOLOGIAS DE SÍNTESE DE PQCS.....	24
2.4	APLICAÇÕES DOS PQCS EM ENERGIA	27
2.5	CONCENTRADORES SOLARES LUMINESCENTES	28
2.6	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CSLS.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PQCS.....	36
3.1.1	Materiais utilizados na síntese.....	36
3.1.2	Síntese do 1,3,6-trinitropireno	36
3.1.3	Síntese dos PQCs	37
3.1.4	Caracterização dos PQCs Obtidos	38
3.2	FABRICAÇÃO DO CONCENTRADOR SOLAR LUMINESCENTE.....	39
3.2.1	Fabricação dos filmes	39
3.2.2	Fabricação do CSL com o PQC	40
3.2.3	Caracterização dos CSLs com PQCs	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PQCS.....	44
4.2	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CSL COM PQCS.....	59
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO CSL	64
4.4	AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE	69
	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	71
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

A transição global em direção a fontes de energia renováveis é fundamental para combater as mudanças climáticas e promover a sustentabilidade. Entre as várias tecnologias de geração de energia disponíveis, a conversão de energia solar destaca-se com um potencial estimado em cerca de 80 TW/ano. Esse potencial, aliado ao desenvolvimento acelerado da tecnologia fotovoltaica e à sua capacidade de integração em edificações, viabiliza a construção de edifícios energeticamente autossustentáveis (Wang *et al.*, 2022). Neste contexto, os Concentradores Solares Luminescentes (CSLs) representam uma inovação significativa, viabilizando a transformação de janelas e fachadas em geradores de energia (Wang *et al.*, 2022).

Os CSLs consistem em placas de material transparente, como vidro ou polímero, impregnadas com materiais fluorescentes (fluoróforos) que captam a luz solar e a reemitem em comprimentos de onda mais longos. Então, a luz reemitida é guiada ao longo das placas, as quais atuam como guias ópticos, sendo direcionada para as bordas, onde são instaladas células fotovoltaicas que convertem a luz concentrada em energia elétrica (Liu, Xin *et al.*, 2023). Esta tecnologia não apenas amplia a eficiência na captação de energia solar, mas também permite a integração da geração de energia às edificações, sem comprometer a estética ou a funcionalidade das estruturas. Assim, os CSLs abrem novas possibilidades para projetos arquitetônicos mais sustentáveis (Castelletto; Boretti, 2023).

Os fluoróforos utilizados em Concentradores Solares Luminescentes (CSLs) incluem uma diversidade de materiais, tais como corantes orgânicos, polímeros fluorescentes, nanocristais de perovskita, pontos quânticos semicondutores e pontos quânticos de carbono (PQCs). Para serem eficazes, esses materiais devem apresentar ampla absorção, alto rendimento quântico (QY), boa separação entre os espectros de emissão e absorção, e alta estabilidade (Zhao; Liu; Han, 2019). Entre as opções disponíveis, os PQCs se destacam devido a suas propriedades de absorção e emissão ajustáveis, alto rendimento quântico, excelente solubilidade, e estabilidade química e física. Além disso, sua composição não tóxica e a possibilidade de síntese em larga escala, utilizando precursores de baixo custo, tornam os PQCs uma opção eficiente e ambientalmente sustentável para a sua aplicação em CSLs (Zhao; Liu; Han, 2019).

Os PQCs podem ser sintetizados a partir de diversas rotas e materiais de partida. Uma das rotas mais utilizadas é a rota *bottom-up*, que envolve a combinação de átomos ou pequenas moléculas para formar nanomateriais. Essa abordagem permite um controle preciso sobre as propriedades dos PQCs, uma vez que os materiais são construídos a partir do nível atômico ou molecular (Kumar et al., 2022). Uma ampla variedade de moléculas pode ser utilizada como material precursor na síntese de PQCs, incluindo compostos aromáticos pequenos, como o pireno. Neste estudo, o 1,3,6-trinitropireno foi selecionado como o material de partida para a síntese dos PQCs, inspirado pelo trabalho de Cai e colaboradores (2022), que demonstraram a eficácia desse composto na produção de nanomateriais com excelentes propriedades.

Com base nas considerações apresentadas, este estudo foca na síntese de pontos quânticos de carbono (PQC's) e sua aplicação subsequente em Concentradores Solares Luminescentes (CSLs) para a geração de energia. A utilização desses nanomateriais é uma abordagem estratégica destinada a otimizar a eficiência da conversão fotovoltaica e facilitar a integração desses dispositivos em edificações.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver uma metodologia sintética racional, simples e de alto rendimento químico para obtenção de pontos quânticos de carbono com propriedades ópticas superiores e explorar sua aplicação em concentradores solares luminescentes.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar pontos quânticos de carbono a partir do Pireno;
- Estudar o efeito da dopagem com Boro nas propriedades fotofísicas dos PQC's;
- Otimizar as condições de síntese para obter um alto rendimento quântico;
- Caracterizar a estrutura dos nanomateriais obtidos;
- Avaliar a aplicação dos nanomateriais em concentradores solares luminescentes;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os principais conceitos necessários para a compreensão do trabalho e inclui uma breve revisão bibliográfica de alguns estudos desenvolvidos na área, com ênfase na aplicação em dispositivos de conversão de energia.

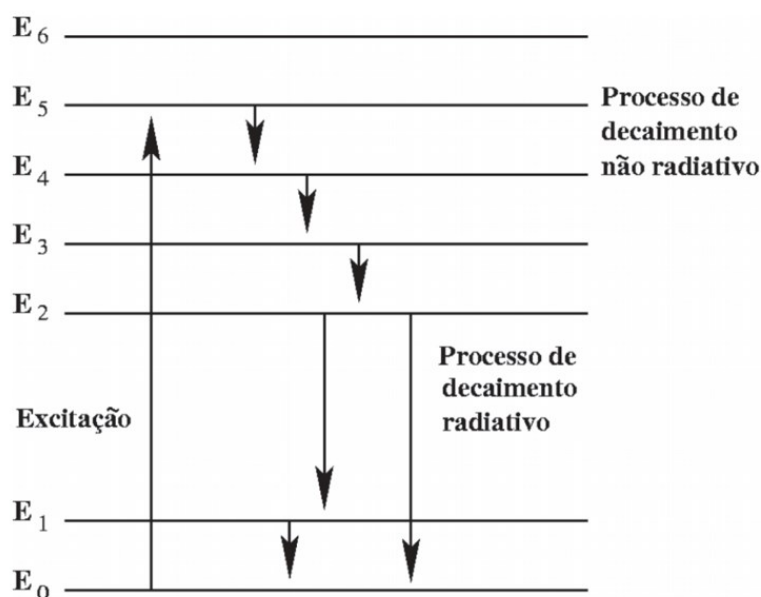
2.1 FOTOLUMINESCENCIA E RENDIMENTO QUÂNTICO

A luminescência pode ser descrita como a emissão de luz na faixa visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm) como consequência de uma transição eletrônica. O processo envolve a absorção de um fóton por uma determinada molécula, levando a formação de um estado eletronicamente excitado. Isso implica que a molécula tenha absorvido uma quantidade discreta de energia suficiente para excitar um elétron de um estado inferior para um estado de energia mais elevado (Vaz et al., 2015).

O processo de luminescência pode ser compreendido em três etapas. Inicialmente, têm-se a excitação, que ocorre devido à incidência de raios-X, ultravioleta-visível (UV-Vis) ou infravermelho. Em seguida, acontece a absorção de uma energia de excitação. Por fim, a energia absorvida é convertida em uma ou mais formas, sendo elas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos ou modificações químicas e estruturais (Lopes, 2020).

A Figura 1 ilustra o processo de excitação e de emissão para um material hipotético, representando seus níveis de energia. E_0 é o estado fundamental e os níveis E_1 a E_5 representam os estados excitados. Em baixas temperaturas, quando não existe energia de excitação, apenas o nível E_0 é ocupado. Quando há excitação, os elétrons são elevados para o nível E_5 . O intervalo de energia entre os níveis E_1 e E_2 são grandes, enquanto os intervalos de E_2 a E_5 são pequenos. Quando o intervalo entre os níveis de energia é pequeno, o material tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônons, de modo a liberar a energia na forma de calor. A radiação eletromagnética só ocorre quando há o decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental através da emissão de um fóton (Lucena et al., 2004).

Figura 1. Processo de excitação e emissão para um material hipotético



Fonte: (Lucena *et al.*, 2004).

É possível classificar a luminescência de acordo com os estímulos que provocam o fenômeno, dos quais é possível destacar: quimioluminescência, devido a reações químicas; mecanoluminescência, devido a alterações nas propriedades mecânicas da matéria; radioluminescência, em decorrência da presença de radiação ionizante; eletroluminescência, devido à aplicação de um campo elétrico externo; sonoluminescência, em função de estímulo por ondas sonoras; e fotoluminescência devido ao estímulo por fótons (Machado, 2010).

O "*quantum yield*" ou rendimento quântico é uma medida crucial neste processo, representando a proporção de fótons emitidos em relação aos fótons absorvidos. Substâncias com rendimentos quânticos elevados, próximos à 1, como as rodaminas, exibem emissões mais brilhantes e intensas. Este parâmetro é fundamental para determinar a eficiência de uma substância como fluoróforo, impactando diretamente em suas aplicações práticas (Lakowicz, 2006).

2.2 PONTOS QUÂNTICOS DE CARBONO

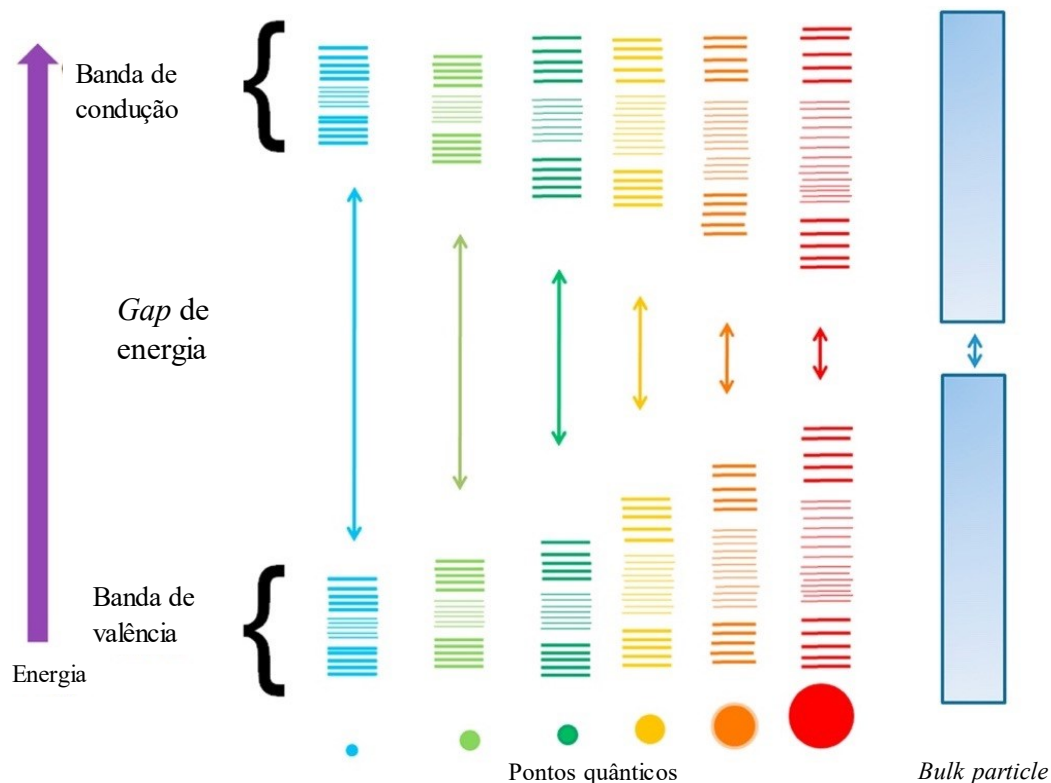
Pontos quânticos (PQs) são cristais semicondutores coloidais com dimensões nanométricas, e foram produzidos pela primeira vez no início da década de 1980. Essas partículas semicondutoras artificiais podem apresentar propriedades ópticas,

fotoquímicas, semicondutoras e catalíticas únicas, que as tornam extremamente versáteis, possibilitando a sua aplicação em diversas áreas (Divsar, 2020). Na eletrônica, destaca-se a sua aplicação em dispositivos eletroluminescentes, *downconversion* de luz azul ou ultravioleta, células solares e fotodetectores (Bera *et al.*, 2010). Na área biológica, destaca-se a aplicação em bioimageamento e terapia fotodinâmica (Reshma; Mohanan, 2019).

Os PQs apresentam portadores de carga (elétrons e lacunas) em um estado de confinamento, nomeado de confinamento quântico, o qual ocorre devido às suas dimensões físicas (entre 1 e 10 nm) serem menores que o raio de Bohr do éxciton. Este confinamento é o responsável pela emissão e absorção de radiação eletromagnética desses materiais na região visível e regiões próximas (ultravioleta e infravermelho) (Santos *et al.*, 2020).

Com base na relação entre energia e o comprimento de onda da luz, as propriedades ópticas das nanopartículas podem variar de acordo com o seu tamanho. Assim, controlando o tamanho dos PQs é possível obter partículas de cores diferentes que podem emitir ou absorver comprimentos de onda específicos (Divsar, 2020). Devido a sua capacidade de produzir níveis de energia descontínuos, os PQs também podem ser considerados átomos artificiais, onde o bandgap pode ser modulado através da variação do seu tamanho (Rani *et al.*, 2020). A Figura 2 ilustra como o tamanho do ponto quântico influencia no *bandgap* e no comprimento de onda emitido.

Figura 2. Representação esquemática das propriedades ópticas ajustáveis do PQs



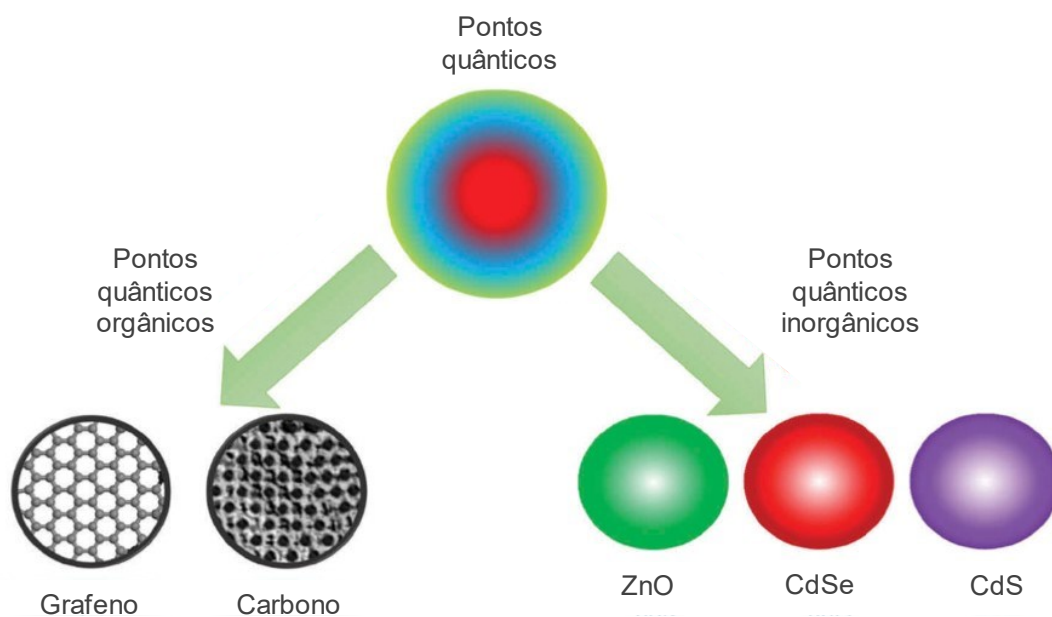
Fonte: (Reshma; Mohanan, 2019) - Adaptado.

Os PQs normalmente são obtidos empregando os elementos químicos dos grupos II-VI, III-V ou IV-VI da tabela periódica, onde as combinações desses elementos possibilitam a obtenção de diferentes tipos de PQs. Alguns exemplos dessas combinações são o GaAs – ZnS, GaAs – ZnTe, InP – ZnS, InP – ZnSe e InP – CdS (Divsar, 2020). Pontos quânticos contendo estes elementos, principalmente os que utilizam metais pesados como o cádmio, chumbo e mercúrio em sua produção, são conhecidos por serem extremamente tóxicos, mesmo em baixas concentrações. Isso dificulta sua manipulação e produção em grande escala, acarretando a geração de resíduos tóxicos (Rasal *et al.*, 2021). Além disso, apesar do alto potencial para aplicações biológicas e tecnológicas, a toxicidade é uma das principais barreiras para o uso dos PQs inorgânicos, sendo necessárias modificações estruturais que possibilitem suas aplicações diversificadas e geração de resíduos seguros ao meio ambiente (Reshma; Mohanan, 2019).

Entretanto, além dos pontos quânticos baseados em materiais inorgânicos, pesquisadores têm recentemente desenvolvido PQs a partir de materiais orgânicos, também conhecidos como pontos quânticos de carbono (PQCs) (Figura 3). Esses

novos materiais representam uma alternativa menos tóxica aos metais pesados, e podem superar tanto os fluoróforos orgânicos tradicionais quanto os PQs de semicondutores, devido à sua baixa toxicidade, alto rendimento quântico de emissão e boa estabilidade química (RASAL et al., 2021).

Figura 3. Tipos de pontos quânticos



Fonte: (KAUSAR, 2019).

Os primeiros PQCs foram obtidos em 2004 durante a purificação de nanotubos de carbono, onde foram encontradas nanopartículas fluorescentes. A partir disso, muitos estudos sobre PQCs foram desenvolvidos em diferentes campos, incluindo bioimageamento, *drug delivery*, fotocatalise, detecção de íons metálicos, dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônica (Wang, Ru et al., 2017). Além disso, os PQCs apresentam um custo de síntese inferior e propriedades ópticas e químicas equivalentes ou superiores quando comparados aos PQs semicondutores tradicionais (Molaei, 2020).

Apesar dos avanços na área, o mecanismo que explica a fluorescência em pontos quânticos de carbono ainda não está bem definido. Na literatura existem vários relatos sobre a emissão de fluorescência dos PQCs atribuídos a diversos fatores (Zhang et al., 2021). Porém, estudos mais detalhados das características espectroscópicas sugerem que as emissões de fluorescência podem ser classificadas em duas categorias. Uma delas é devido a transições de *bandgap* correspondentes aos domínios do tipo π -conjugados. E a outra envolve origens mais complexas que

estão associadas aos defeitos estruturais das nanopartículas. Na maioria dos casos as duas categorias podem atuar de forma conjunta, já que a criação de domínios do tipo π é baseada na manipulação dos defeitos na estrutura cristalina (Wang, Ru *et al.*, 2017).

As propriedades de fotoluminescência, resistência à fotodegradação e biodegradação, bem como as dimensões nanométricas, são os principais motivos que contribuem para o grande potencial dos PQC's (Monteiro, 2019). A Figura 4 apresenta uma visão geral das principais propriedades desses materiais.

Figura 4. Principais propriedades dos PQC's



Fonte: (Molaei, 2020) - Adaptado.

Além disso, essas propriedades podem ser alteradas através da dopagem com heteroátomos (incluindo elementos metálicos e não metálicos). A introdução dos heteroátomos pode alterar a estrutura superficial e a distribuição dos elétrons nos PQC's. Essa alteração pode ser relacionada ao *gap* de energia entre o HOMO e LUMO, afetando as suas propriedades fluorescentes. Assim, com a dopagem, ajustando as quantidades e tipos de heteroátomos, é possível aumentar ou alterar a posição do pico de emissão das nanopartículas. De modo geral, dopantes não metálicos como o nitrogênio e o silício podem ser usados para melhorar significativamente o rendimento quântico (*quantum yield* – QY) dos PQC's, enquanto

os dopantes metálicos como o cobre e o manganês, podem alterar a estrutura de banda (Chen *et al.*, 2019).

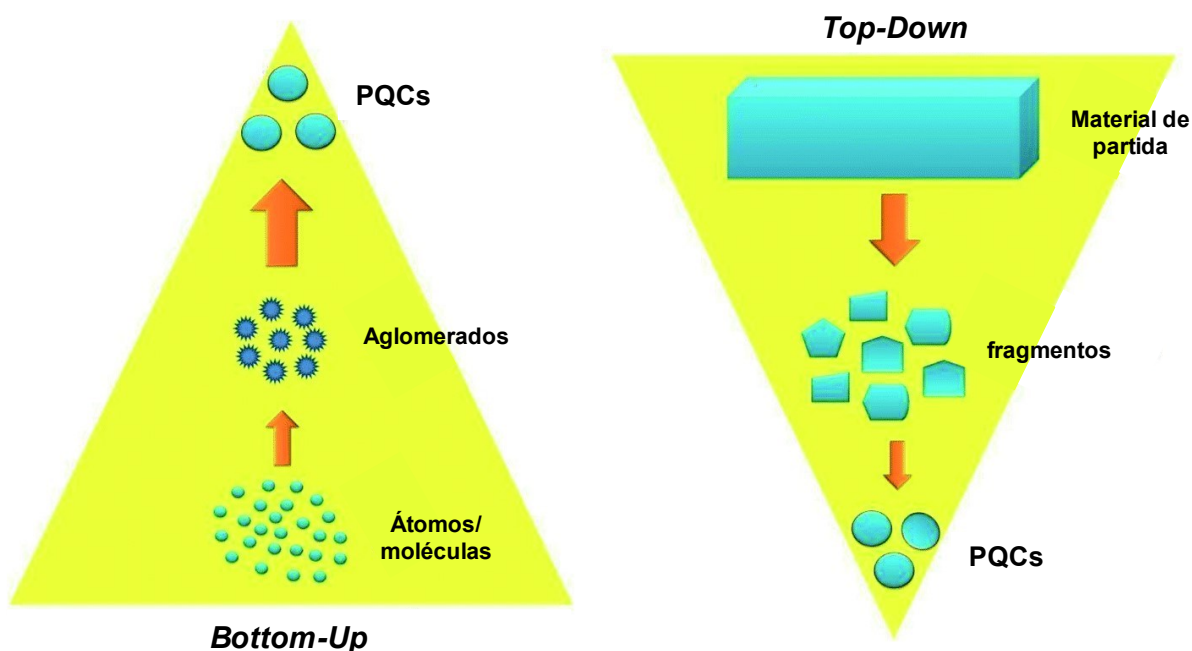
Dentre os elementos disponíveis, a dopagem com Boro tem sido amplamente estudada, assim como com outros elementos não metálicos (N, P e S). A dopagem com Boro pode ser utilizada para modificar as propriedades fundamentais dos PQC's. As fontes comuns de Boro para a dopagem incluem borax, ácido bórico, tricloreto de Boro e ácido 3-formil-fenilborônico. A introdução de átomos de Boro, que são menos eletronegativos em comparação com outros elementos no PQC, ajuda a ajustar a densidade de carga na matriz de ligação de carbono e nitrogênio. Esse ajuste altera os padrões de ligação, o que, por sua vez, leva à redução do número de estados na superfície dos PQC's. Isso pode resultar na modificação das propriedades ópticas, como o aumento da eficiência quântica (Chen *et al.*, 2019).

2.3 METODOLOGIAS DE SÍNTESE DE PQC'S

Em geral, conforme ilustrado na Figura 5, a síntese de PQC's pode ser alcançada por meio da abordagem *top-down* ou *bottom-up* (Zhang *et al.*, 2017). A abordagem *top-down* consiste em um processo de “quebra” de estruturas de carbono de tamanho microscópico através de processo químico ou físico. Alguns exemplos são a descarga de arco, a ablação/passivação a laser e a síntese/oxidação eletroquímica. Os materiais precursores mais comuns para essa abordagem são nanotubos de carbono e grafite. Algumas desvantagens desses métodos na síntese de PQC's são os materiais e equipamentos de alto custo, condições reacionais adversas e tempos de reação mais longos (Iravani; Rajender; Varma, 2020).

Já na abordagem *bottom-up*, os PQC's são produzidos a partir de pequenas moléculas (carboidratos, ácidos orgânicos, aminas, etc.) ou precursores de polímeros, em um processo de crescimento controlado que resulta na formação das nanopartículas. Este processo pode ser realizado por métodos hidrotérmicos/solvotérmicos, micro-ondas ou pirólise. De modo geral, a abordagem *bottom-up* permite maior precisão na síntese, resultando em pontos quânticos de alta pureza, tamanho uniforme e propriedades ópticas bem definidas (Kumar *et al.*, 2022).

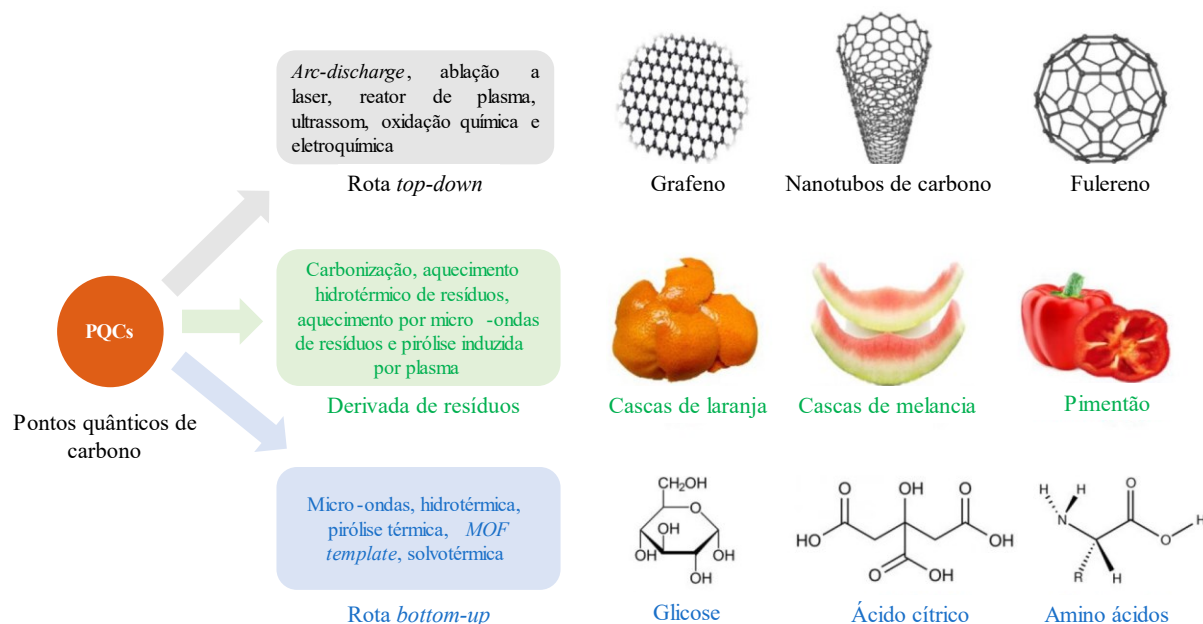
Figura 5. Ilustração esquemática das abordagens de síntese de PQCs



Fonte: KUMAR et al. (2022)

Além das duas abordagens apresentadas, estudos recentes indicam que é possível utilizar resíduos orgânicos de frutas e vegetais (cascas de melancia, bagaço de laranja e repolho) como material de partida em processos de reação hidrotérmica. O emprego de resíduos orgânicos (biomassa) torna o processo de síntese hidrotérmica de PQC's ainda mais amigável ambientalmente (Rasal *et al.*, 2021). A Figura 6 apresenta as rotas de síntese descritas e os precursores empregados em estudos recentes para a produção de PQC's.

Figura 6. Rotas sintéticas e exemplos de materiais empregados na síntese de PQC's



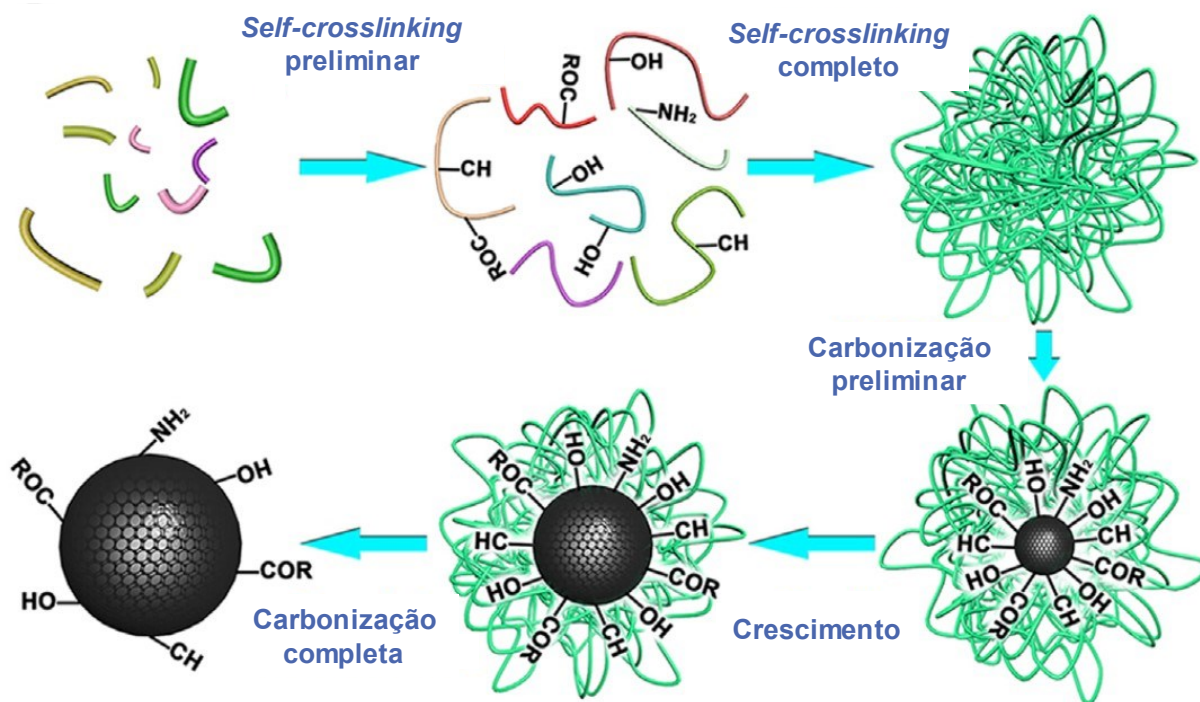
Fonte: (Rasal *et al.*, 2021) - Adaptado

Dentre as metodologias, destaca-se o método hidrotérmico/solvotérmico da abordagem *bottom-up*. A síntese solvotérmica é uma técnica de etapa única, econômica, não-tóxica e ecológica para a produção de PQC's por meio de reações químicas. Neste processo, os reagentes e o solvente são transferidos para um vaso de teflon que é inserido em uma câmara de aço inoxidável. Então a solução é aquecida acima da temperatura e pressão ambiente. As propriedades ópticas e eletrônicas desses PQC's podem ser ajustadas variando os reagentes orgânicos e alterando a temperatura da reação (Kumar *et al.*, 2022).

A Figura 7 apresenta as etapas do processo de formação dos PQC's via rota *bottom-up*. Na fase inicial da formação dos PQC's, as moléculas se unem formando uma estrutura básica (*self-crosslinking*). Nessa fase, a emissão dos PQC's vem dessas próprias moléculas. À medida que os PQC crescem, formam-se estruturas maiores chamadas de núcleos de carbono (carbonização preliminar). Esse desenvolvimento altera a forma da emissão dos PQC's. Quando o processo de formação está completo e eles se tornam totalmente carbonizados (carbonização completa), as partes menores na superfície dos PQC's desaparecem, e o seu tamanho passa a ser o principal fator que determina a sua emissão. Assim, é possível controlar a emissão desses materiais ajustando a estrutura interna e a sua superfície. Isso abre muitas

possibilidades para o uso dos PQC's em várias áreas da ciência e tecnologia (Wang; Lu, 2022).

Figura 7. O processo de formação de PQC's na rota *bottom-up*



Fonte: (Wang; Lu, 2022) – Adaptado.

2.4 APLICAÇÕES DOS PQCS EM ENERGIA

Os pontos quânticos de carbono têm se destacado em diversas aplicações energéticas devido às suas propriedades únicas. Em supercapacitores, os PQC's podem melhorar a capacidade de armazenamento de energia e aumentar a condutividade quando combinados com outros materiais. Nas baterias de íons de lítio, os PQC's podem ser incorporados aos eletrodos para melhorar a condutividade, aumentar os sítios ativos da superfície e controlar a expansão de volume durante o processo de carga e descarga. Já na área fotovoltaica, os PQC's podem aprimorar a eficiência de conversão de energia e prolongar a vida útil dos dispositivos, melhorando a captação de luz e a geração de energia (Rasal *et al.*, 2021).

Além disso, PQC's também são excelentes candidatos para aplicações em diodos emissores de luz (LEDs), possibilitando a produção de LEDs com cores puras e brilhantes (Liu, Zhenzhen *et al.*, 2023). Wang e colaboradores (2017) sintetizaram

PQCs com espectro de emissão no vermelho, e rendimento quântico de 53% a partir do 1,3-dihidroxi-naftaleno, empregando a rota solvotérmica. As nanopartículas obtidas foram combinadas com PQCs de emissão verde e azul e dispersas em resina, a qual foi depositada sobre um chip de LED ultravioleta, o que resultou em um LED de coloração branco quente com alto índice de renderização de cor (CRI).

Tan, Yang e Wan (2021) também utilizaram a rota solvotérmica para obtenção de PQCs derivados do ácido cítrico e o-fenilenodiamina. Os PQCs obtidos apresentaram fluorescência intensa na região do azul, com um rendimento quântico absoluto de 92,1%. O material foi aplicado como sensor para detecção de íons metálicos, bioimageamento e em tinta antifalsificação.

Outra aplicação possível para os PQCs, relacionada à geração de energia solar fotovoltaica, é em concentradores solares luminescentes (CSLs), tendo em vista que possuem alto rendimento quântico, banda de absorção larga e emissão que pode ser modulada para os comprimentos de onda ideais para células solares. Essas características tornam os PQCs promissores para melhorar a eficiência e desempenho dos concentradores solares, contribuindo para o avanço da energia solar como fonte de energia renovável (Cai *et al.*, 2022).

Cai e colaboradores (2022) sintetizaram PQCs a partir do 1,3,6-trinitropireno dopado com ácido bórico empregando a rota solvotérmica. As nanopartículas obtidas apresentaram emissão de fluorescência independente do comprimento de onda de excitação, e elevado rendimento quântico quando dispersas em resina de poliestireno. Esta característica possibilitou a aplicação dos PQCs na construção de um concentrador solar luminescente.

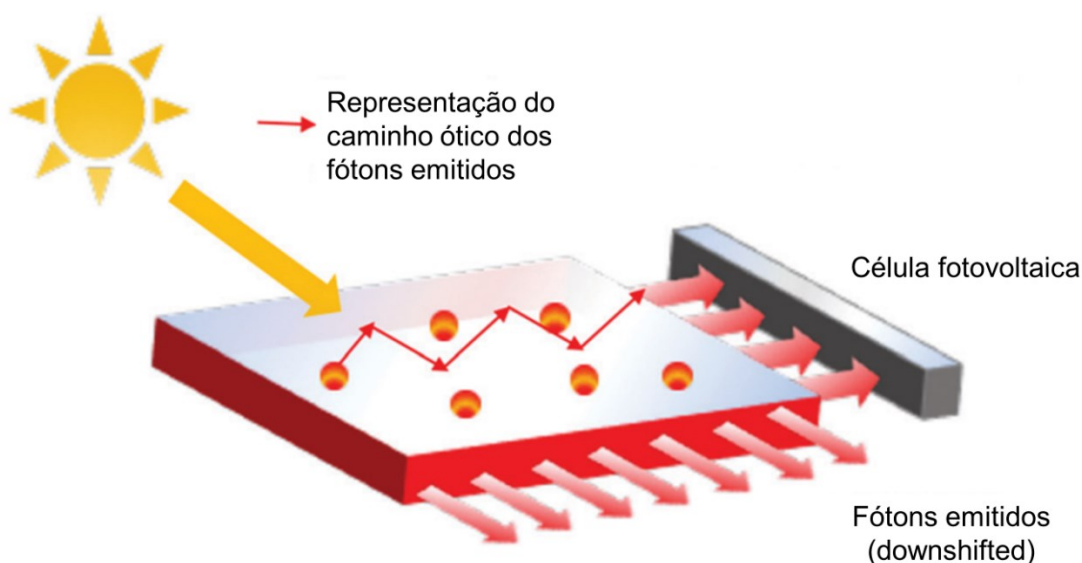
2.5 CONCENTRADORES SOLARES LUMINESCENTES

Os concentradores solares luminescentes (CSLs) representam uma solução inovadora no campo das tecnologias de energia solar, oferecendo uma via promissora para melhorar a eficiência dos sistemas fotovoltaicos. A ideia geral por trás dessa tecnologia consiste na captura de espectros de luz mais amplos, que são convertidos em energia elétrica, através de um mecanismo que combina a conversão espectral e a concentração óptica. O princípio de funcionamento dos CSLs baseia-se no emprego

de materiais luminescentes embutidos em substratos transparentes, como polímeros ou vidros, que atuam como guias de luz (Debije; Evans; Griffini, 2021).

Quando expostos à radiação solar, os fluoróforos presentes no CSL absorvem fótons, tanto de fontes diretas quanto difusas. Esses fótons absorvidos são submetidos a um processo de reemissão por fotoluminescência, tipicamente fluorescência, durante o qual são emitidos em comprimentos de onda mais longos. Por meio de reflexão interna total, os fótons reemitidos são guiados até as células PV posicionadas nas superfícies laterais do dispositivo, onde são convertidos em energia elétrica (Figura 8). Este mecanismo amplia significativamente o espectro de absorção além do que é tipicamente possível com células PV convencionais, permitindo uma captura superior da luz solar, inclusive em condições de baixa luminosidade ou difusão (Debije; Rajkumar, 2015) .

Figura 8. Princípio de funcionamento de um concentrador solar luminescente



Fonte: (Debije; Evans; Griffini, 2021) – Adaptado.

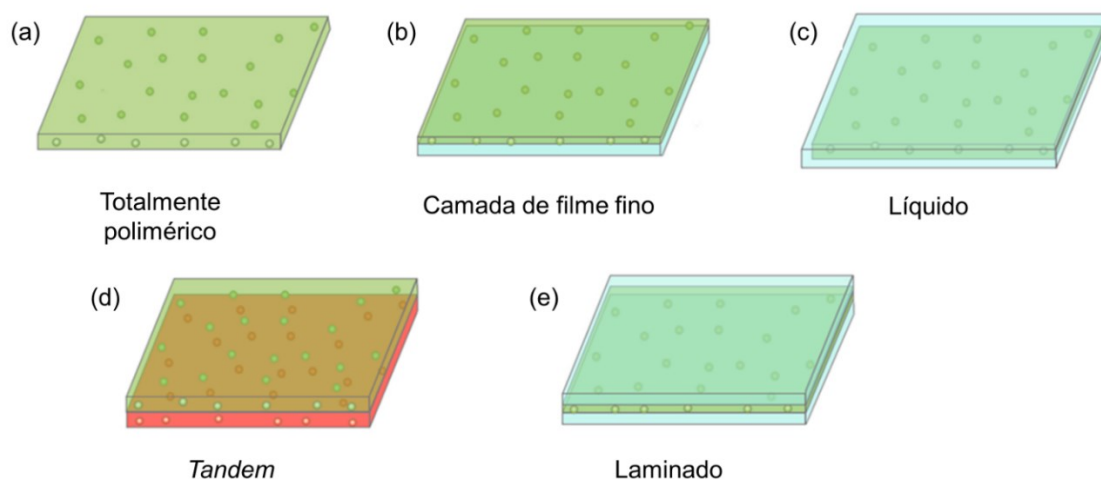
Os CSLs podem ser encontrados em uma variedade de arquiteturas, como as de polímero completo, de filme fino, líquidos, *tandem* e os laminados, cada uma apresentando características distintas que influenciam sua eficiência e aplicabilidade (Liu, Xin *et al.*, 2023). As arquiteturas citadas são detalhadas a seguir:

- **CSL totalmente polimérico** (Figura 9a): uma solução polimérica contendo o material fluorescente é despejada em um molde, em seguida, polimerizada utilizando luz UV e/ou calor (Meinardi *et al.*, 2014). Embora

eficazes, essas CSLs podem apresentar impurezas e defeitos de superfície devido ao processo de polimerização, o que pode impactar sua eficiência;

- **CSL de filme fino** (Figura 9b): esses CSLs são fabricados utilizando técnicas de deposição de filme fino, onde uma fina camada de polímero é aplicada em um substrato como vidro ou acrílico, utilizando técnicas como deposição por *spin coating*, *doctor-blade* (Li *et al.*, 2016) ou *drop casting* (Li *et al.*, 2023). Isso os torna eficientes para produção em larga escala e menos propensos a defeitos estruturais;
- **CSL líquido** (Figura 9c): são uma alternativa que substitui os polímeros por um meio líquido, evitando assim a redução da emissão do fluoróforo durante o processo de polimerização (Liu *et al.*, 2020). Isso confere maior flexibilidade de *design* e reduz a ocorrência de defeitos estruturais, tornando-os ideais para aplicações que requerem formas e tamanhos variados. Porém, devido ao estado líquido, podem ocorrer diversos problemas relacionados a vedação do sistema e segurança de operação;
- **CSL *tandem*** (Figura 9d): são compostos por dois ou mais CSLs de diferentes tipos, geralmente de polímero completo e/ou filme fino, que são sobrepostos, normalmente combinando fluoróforos com diferentes absorções e emissões. Essa configuração amplia a faixa de absorção do dispositivo, aumentando sua eficiência energética (Liu, Xin *et al.*, 2023);
- **CSL laminados** (Figura 9e): são estruturas laminadas em forma de sanduíche, onde a camada emissiva polimérica é inserida entre dois substratos de vidro, ou polímero. Esses CSLs utilizam os substratos como principais caminhos de propagação da luz reemitida, reduzindo as perdas de energia e oferecendo maior estabilidade estrutural (Liu, Xin *et al.*, 2023).

Figura 9. Representação esquemática de alguns tipos de CSLs planares



Fonte: (Liu et al., 2023) – Adaptado.

Além da otimização da captação de energia, os CSLs oferecem versatilidade pois empregam células fotovoltaicas existentes, sem a necessidade de alterações significativas na sua configuração eletrônica. Isso os torna particularmente atraentes para aplicações comerciais, principalmente em edificações e outros contextos urbanos (Figura 10), onde a eficiência energética e a harmonia visual são relevantes. Assim, os CSLs não apenas representam um avanço tecnológico para aumentar a eficiência e a aplicabilidade dos sistemas de energia solar, mas também proporcionam alternativa de *design* e sustentabilidade no desenvolvimento urbano e arquitetônico.

Figura 10. Exemplo de aplicação de LSCs na arquitetura



Fonte: Architetturaecosostenibile (2017).

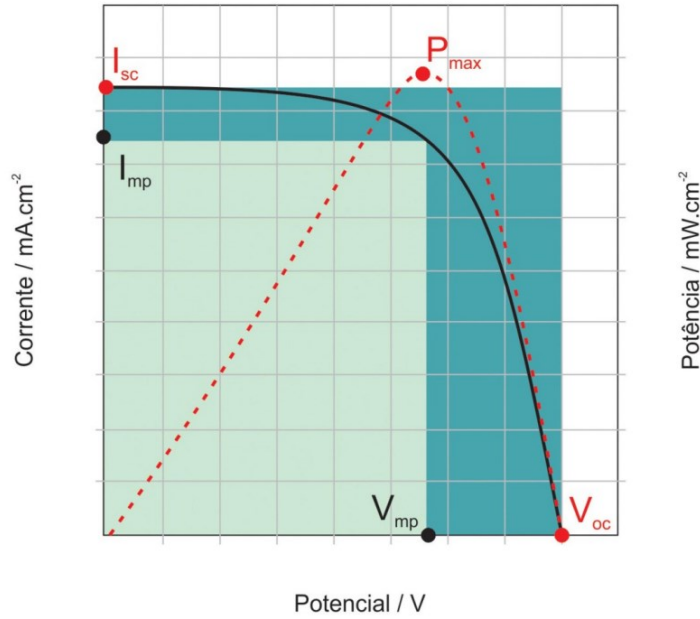
2.6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CSLs

Para avaliar adequadamente o desempenho dos concentradores solares luminescentes (CSLs), é fundamental adotar uma abordagem meticulosa que leve em consideração os principais parâmetros que influenciam sua eficiência. Pesquisas recentes em CSLs revelaram inconsistências nos relatórios de desempenho desses dispositivos devido a diferentes protocolos de medição utilizados. Isso dificulta a comparação entre os CSLs desenvolvidos em diferentes laboratórios, devido a variações nos fluoróforos, tamanhos de painéis, os tipos de células fotovoltaicas e como estas são integradas aos guias de luz.

Além disso, existe uma divisão na percepção dos CSLs, os quais costumam ser avaliados apenas como dispositivos fotovoltaicos ou apenas como sistemas fotônicos, o que leva a diferentes critérios de avaliação. Recentemente, houve um consenso sobre a necessidade de estudar e reportar esses sistemas como um todo, usando padrões de desempenho comuns para dispositivos fotovoltaicos, incluindo a eficiência de conversão de energia sob iluminação solar AM 1.5G, através da análise da curva de corrente vs tensão (I-V) das células solares acopladas (Castelletto; Boretti, 2023). Entretanto, existem alguns cuidados que devem ser tomados para que seja possível a obtenção de medições confiáveis. De modo que é recomendado realizar os testes usando um fundo preto no dispositivo, ou um suporte que previna ao máximo a reflexão da luz. É importante detalhar o tamanho e a forma do concentrador, preferencialmente optando por amostras de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, ou superiores. Por fim, a eficiência do conjunto é determinada pela análise da curva I-V das células solares acopladas às bordas, sob iluminação controlada, destacando-se a eficiência do dispositivo como o parâmetro principal (Debije; Evans; Griffini, 2021).

A Figura 11 apresenta uma curva típica de corrente vs tensão e outra de tensão vs potência para uma célula de silício, destacando os principais parâmetros de interesse. I_{sc} é a corrente de curto-circuito, que é a máxima corrente que a célula pode produzir quando seus terminais estão em curto. V_{oc} é a tensão de circuito aberto, que é a máxima tensão produzida quando a célula não está conectada a uma carga. E P_{MAX} é o ponto de maior potência, o qual é obtido pelo produto da corrente de máxima potência (I_{MP}) e da tensão de máxima potência (V_{MP}).

Figura 11. Curva I-V e P-V de uma célula solar fotovoltaica



Fonte: (Sonai et al., 2015) – Adaptado.

Com base nos parâmetros da curva I-V é possível calcular a eficiência de conversão do dispositivo (PCE) empregando a Equação 1, onde $V_{OC,CSL}$ é a tensão de circuito aberto do concentrador solar, $I_{SC,CSL}$ é a sua corrente de curto-circuito, $P_{opt,in}$ é o fluxo de fótons incidente sobre o dispositivo em W/m^2 (radiação solar real ou simulada) e A_{CSL} é a área do dispositivo em m^2 (Castelletto; Boretti, 2023).

$$PCE = \frac{FF \cdot V_{OC,CSL} \cdot I_{SC,CSL}}{P_{opt,in} \cdot A_{CSL}} \quad (1)$$

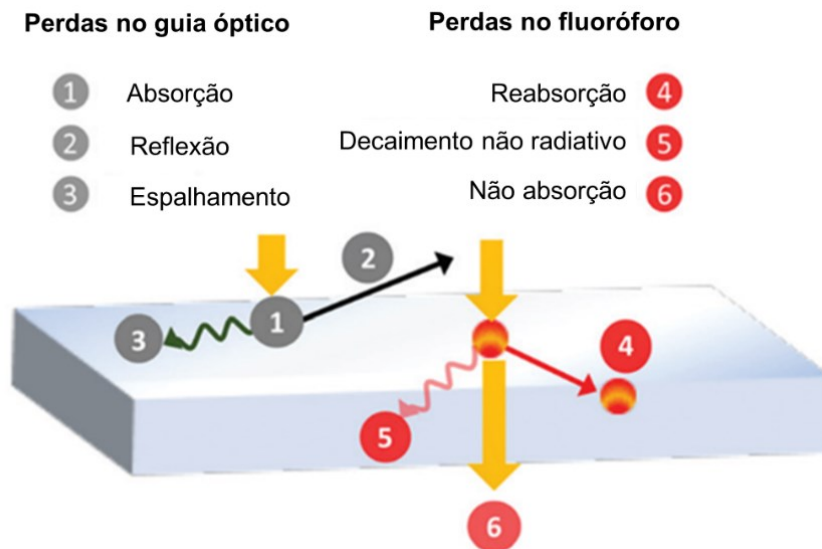
O fator de forma (FF) em células fotovoltaicas é uma métrica que descreve a "qualidade" da curva I-V, indicando quão próximo o formato da curva está de um ideal retangular, e pode ser calculado de acordo com a Equação 2 (Castelletto; Boretti, 2023).

$$FF = \frac{I_{MP} \cdot V_{MP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (2)$$

Essas equações são utilizadas para a caracterização elétrica dos concentradores, e são as mesmas empregadas para módulos fotovoltaicos. Já para a caracterização óptica do concentrado solar, é necessário a obtenção de ao menos

dois parâmetros, a sua eficiência externa (η_{ext}) e interna (η_{int}). A eficiência interna de um concentrador solar refere-se à capacidade do dispositivo de converter a luz solar absorvida em luz útil e direcioná-la para as células fotovoltaicas sem perdas internas significativas. Já a eficiência externa considera a eficácia global do sistema, incluindo a captura de luz solar, as perdas por reflexão, absorção ineficaz e outras ineficiências do sistema externo ao concentrador (Debije; Evans; Griffini, 2021). A Figura 12 ilustra e exemplifica os principais processos relacionados ao guia óptico e o fluoróforo que podem reduzir o desempenho do sistema.

Figura 12. Exemplos de processos internos e externos que causam redução no desempenho do CSL



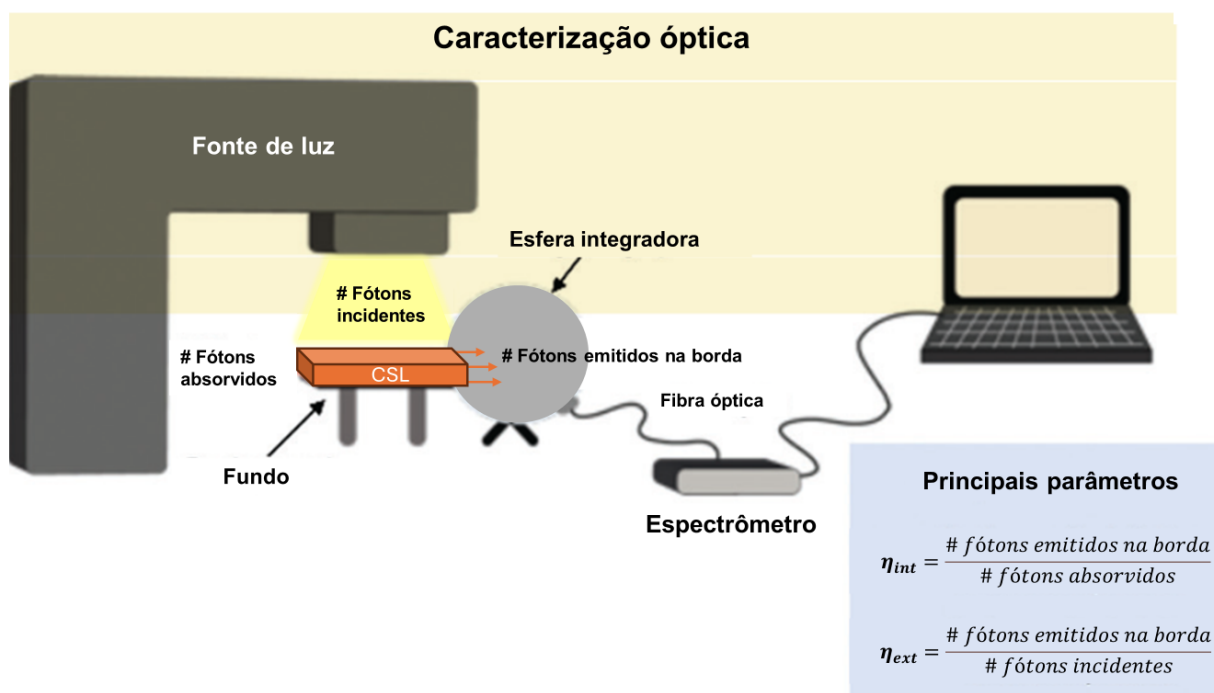
Fonte: (Debije; Evans; Griffini, 2021) – Adaptado.

A caracterização óptica dos CSLs é realizada irradiando a sua superfície superior com uma fonte de luz calibrada de intensidade conhecida e medindo a luz emitida pelas bordas durante a exposição, usando uma esfera integradora acoplada a um detector adequado (Figura 13). A contagem de fótons obtida é então inserida nas Equações (3) e (4) para a obtenção do valor das eficiências ópticas.

$$\eta_{ext} = \frac{n^{\circ} \text{ de fótons emitidos na borda}}{n^{\circ} \text{ total de fótons incidentes}} \quad (3)$$

$$\eta_{int} = \frac{n^{\circ} \text{ de fótons emitidos na borda}}{n^{\circ} \text{ total de fótons absorvidos}} \quad (4)$$

Figura 13. Configuração do sistema para avaliação do desempenho ótico de CSLs



Fonte: (Debijs; Evans; Griffini, 2021) – Adaptado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são detalhados os materiais e métodos empregados na síntese e caracterização dos pontos quânticos de carbono (PQCs). Descrevem-se os reagentes e solventes utilizados, assim como os procedimentos específicos adotados para a síntese dos compostos, desde a preparação do 1,3,6-trinitropireno (TNP) até a fabricação e caracterização dos PQCs. Além disso, são apresentados os métodos de caracterização utilizados para avaliar as propriedades estruturais e fotofísicas dos PQCs, bem como o processo de fabricação e análise de concentradores solares luminescentes (CSLs) utilizando os PQCs sintetizados.

3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PQCS

3.1.1 Materiais utilizados na síntese

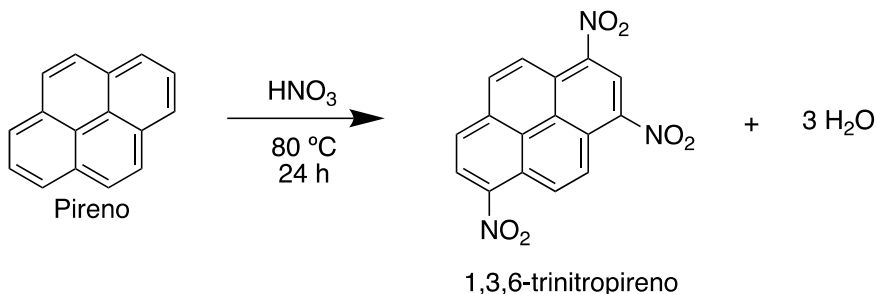
Os solventes e reagentes utilizados na síntese dos compostos durante o desenvolvimento do trabalho são de grau analítico, adquiridos comercialmente e foram utilizados sem purificação prévia. De forma mais específica, o pireno foi adquirido da Sigma-Aldrich®, enquanto o ácido nítrico (HNO_3), a dimetilformamida (DMF), tolueno e outros solventes foram adquiridos da NEON®. A água utilizada foi obtida de um ultrapurificador Gehaka MS2000 e possui uma resistência maior que 18,2 MΩ. A membrana microporosa empregada na purificação dos CDs possui um tamanho de poro de 0,22 μm.

3.1.2 Síntese do 1,3,6-trinitropireno

O precursor 1,3,6-trinitropireno (TNP) foi sintetizado a partir da nitração do pireno, onde 100 mL de ácido nítrico (HNO_3) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 10 g de pireno. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C por 24 horas em um sistema de refluxo (Figura 14). O progresso da reação foi monitorado por cromatografia em camada delgada (CCD). Após o término, o pireno nitrado foi retido via filtração e lavado várias vezes com água deionizada para remoção

do ácido nítrico remanescente. O sólido obtido, de coloração amarelo intenso, foi mantido em uma estufa a 60 °C por 4 h, para remoção da umidade.

Figura 14. Esquema de síntese do 1,3,6-trinitropireno (TNP) a partir do pireno



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

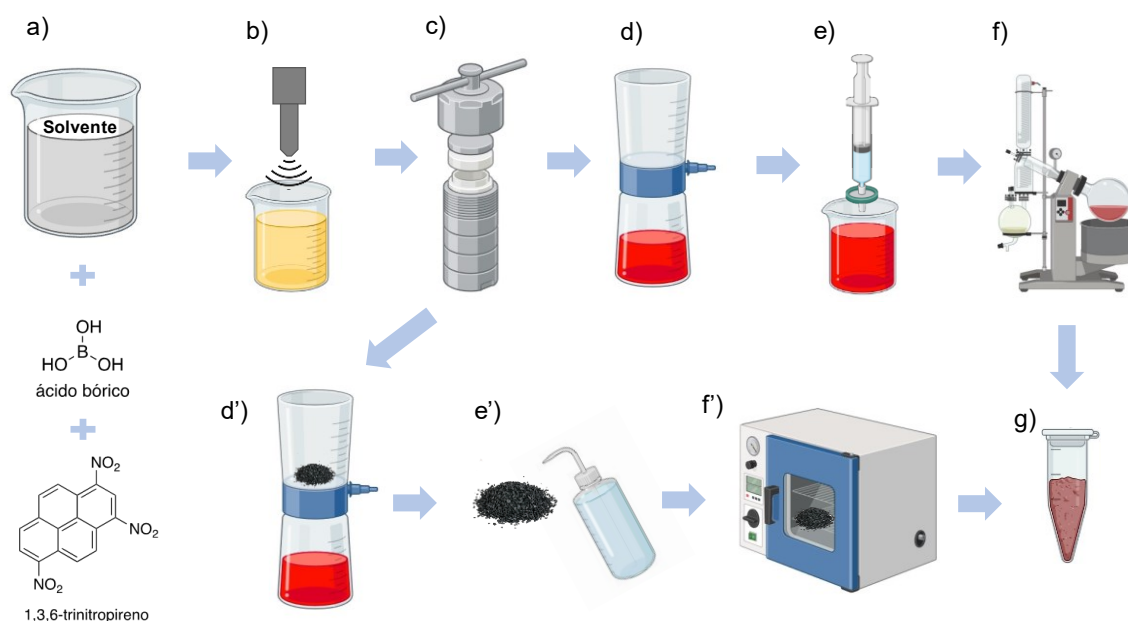
3.1.3 Síntese dos PQCs

Os pontos quânticos de carbono foram sintetizados a partir de 0,5 g de TNP, o qual foi inserido em um recipiente de teflon, seguido da adição de 30 mL de DMF (Figura 15a). A mistura foi submetida a agitação ultrassônica a uma potência de 120 W por 0,5 h (Figura 15b). Em seguida, o recipiente foi inserido em um reator solvotérmico e aquecido a 180 °C por 24 h (Figura 15c).

Para a otimização da reação, foram testadas diferentes condições de temperatura (140 °C, 160 °C e 180 °C), tempo (2 h, 12 h e 24 h) e a presença de diferentes concentrações de ácido bórico (H₃BO₃) (0 mmol, 2,5 mmol, 5 mmol, 10 mmol e 20 mmol). Nesse caso, o H₃BO₃ possui a função de atuar como agente dopante dos PQCs. As reações que possuem a sua adição seguem o mesmo procedimento descrito inicialmente, porém, é necessário adicionar o H₃BO₃ junto ao TNP antes da agitação ultrassônica (Figura 15a).

Após o término da reação, a mistura é filtrada à vácuo (Figura 15d) e em seguida, existem dois procedimentos possíveis: se houver a presença de cristais, estes são retidos no filtro (Figura 15d'), lavados com água ultrapura (Figura 15e') e secos na estufa (Figura 15f'), sendo os cristais o material de estudo (Figura 15g). Já no segundo caso, não há a formação de cristais, então a mistura reacional é filtrada em uma membrana microporosa (0,22 µm para remoção de possível aglomerados) (Figura 15e), e concentrada no evaporador rotativo (Figura 15f). Nesse caso, o material sólido concentrado é o material de estudo (Figura 15g).

Figura 15. Etapas do processo de síntese dos PQC's: a) inserção dos reagentes; b) agitação ultrassônica da mistura; c) aquecimento da mistura em um reator solvotérmico; d) filtração a vácuo da mistura após a reação; d') retenção de cristais durante a filtração quando presentes; e) Filtração em membrana microporosa quando não há formação de cristais; e') lavagem dos cristais retidos no filtro com água ultrapura; f) concentração da mistura no evaporador rotativo; f') secagem dos cristais na estufa após a lavagem; g) cristais ou material sólido concentrado



Fonte: O autor (2024).

O aquecimento da reação e controle da temperatura foram realizados em um dispositivo desenvolvido no Laboratório de Materiais Avançados (LMA). Este equipamento utiliza uma abraçadeira térmica de mica que envolve completamente o reator solvotérmico, realizando troca de calor por meio de condução, tornando o processo de aquecimento muito eficiente. A temperatura durante a reação pode ser acompanhada em tempo real por meio de uma aplicação web, possibilitando a obtenção das curvas de aquecimento e resfriamento do sistema (SBQ Sul, 2023).

3.1.4 Caracterização dos PQC's Obtidos

A caracterização estrutural do material via espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu IRSpirit. As imagens dos cristais e a composição atômica dos nanomateriais foram

obtidas em um microscópio eletrônico de varredura com litografia por feixe de elétrons (FEG-SEM Tescan modelo Mira 3 XMU) equipado com um módulo de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), da Bruker. As características morfológicas foram obtidas via AFM (Microscopia de força atômica) em um equipamento da Nanosurf, modelo EasyScan 2. Os espectros de absorção UV-Visível foram obtidos em um espectrofotômetro automático UV-Vis, com uma faixa de 190 a 1100 nm, da Even. Os espectros de emissão de fluorescência e o rendimento quântico relativo foram obtidos usando um espectrofluorímetro da Shimadzu, modelo RF6000.

As propriedades fotofísicas dos compostos foram avaliadas em temperatura ambiente, utilizando suspensões dos nanomateriais em tolueno, empregando o procedimento descrito por Würth e colaboradores (2013). Para obter o rendimento quântico relativo das amostras, uma solução fresca de fluoresceína ($\phi_F = 0,89$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH) foi usada como padrão de referência, a qual foi padronizada de modo que seu pico de absorção estivesse próximo a 0,1. As soluções das amostras foram padronizadas para que a sua absorção fosse igual ou próxima à absorção do padrão na frequência de excitação máxima da amostra. Por fim, o rendimento quântico relativo (ϕ_{FL}) foi calculado usando a Equação 5.

$$\phi_{FL} = \phi_r \left(\frac{F_s}{F_r} \right) \left(\frac{A_r}{A_s} \right) \left(\frac{\eta_s}{\eta_r} \right)^2 \quad (5)$$

Onde s e r denotam a amostra e a referência, respectivamente, η é o índice de refração do solvente, F é a intensidade de fluorescência integrada e A é o valor da absorbância na frequência de excitação usada para registrar o espectro de fluorescência.

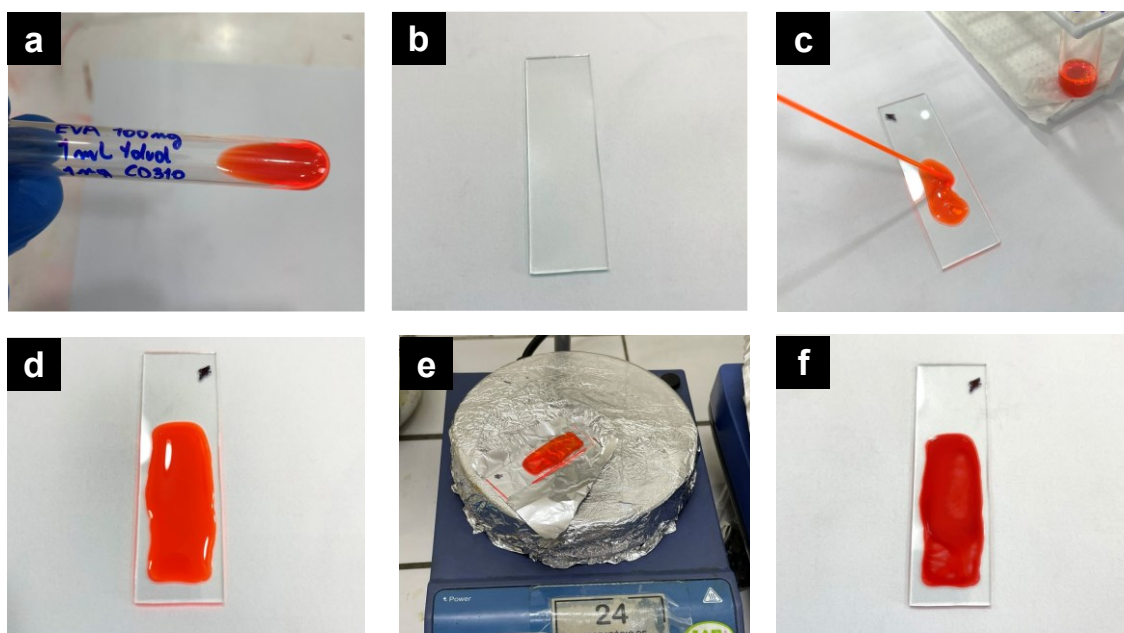
3.2 FABRICAÇÃO DO CONCENTRADOR SOLAR LUMINESCENTE

3.2.1 Fabricação dos filmes

Para a avaliação da emissão de fluorescência do nanomaterial disperso em polímero, foi inserido 100 mg de acetato de etileno-vinila (EVA) em um tubo de ensaio de 25 mL contendo 1 mL de tolueno. A solução foi submetida a aquecimento e agitação com barra magnética até que todo o polímero fosse solubilizado. Após a

dissolução, foi adicionado à mistura 1 mL de outra solução com o PQC na concentração de 1 mg/mL de tolueno. Feito isso, a resina contendo o PQC foi depositada sobre uma lamínula de vidro, a qual foi previamente limpa com detergente e álcool isopropílico. Por fim, a lamínula foi posicionada sobre uma chapa de aquecimento a 60 °C para evaporação do solvente e consequente cura da resina. A Figura 16 apresenta imagens do processo descrito. Para o filme sem o PQC (referência), foi aplicado o mesmo procedimento, porém sem a adição da solução contendo o PQC.

Figura 16. Etapas para obtenção do filme de EVA contendo o PQC: a) preparo da solução, b) lamínula de vidro após limpeza, c) deposição da solução sobre o vidro, d) filme após deposição, e) lamínula sobre a chapa de aquecimento para evaporação do solvente e f) filme finalizado



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.2.2 Fabricação do CSL com o PQC

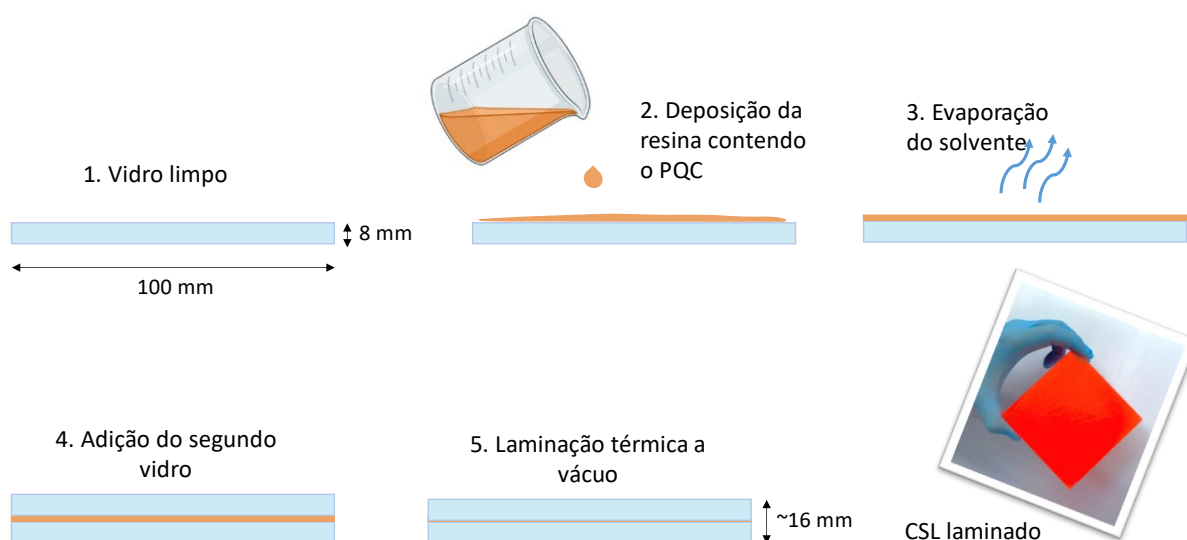
Para a construção do concentrador solar apresentado neste estudo, optou-se por uma arquitetura laminada, empregando-se duas placas de vidro como guias de luz, as quais são quadradas (100 mm x 100 mm), possuem 8 mm de espessura e apresentam baixo teor de ferro (*ultraclear*). No processo de preparação, as placas de

vidro foram meticulosamente limpas, seguindo uma sequência que inclui lavagem com detergente, enxágue com água ultrapura, isopropanol e secagem com jato de argônio.

Na fase de preparação da resina, primeiramente foi dissolvido o PQC (0,01% em massa) em tolueno. A esta solução, foram adicionados gradualmente os pellets do polímero EVA (25% em massa). A mistura foi aquecida sob agitação magnética até que houvesse a dissolução completa dos pellets de EVA, formando uma solução homogênea.

Com os substratos devidamente limpos e a resina contendo o fluoróforo preparada, procedeu-se à montagem do dispositivo, em que a resina foi cuidadosamente vertida sobre a superfície de uma das placas de vidro, assegurando uma cobertura uniforme por toda a sua extensão. Em seguida, esta placa foi colocada sobre uma chapa de aquecimento a 60 °C, onde permaneceu por 12 horas para a completa evaporação do solvente. Concluída esta etapa, a segunda placa de vidro foi posicionada sobre a primeira, agora revestida com a resina seca, e o conjunto foi submetido a um processo de laminação térmica a vácuo, assegurando a aderência entre as placas e a remoção das bolhas de ar. A Figura 17 ilustra as etapas descritas no texto.

Figura 17. Etapas para a construção do CSL

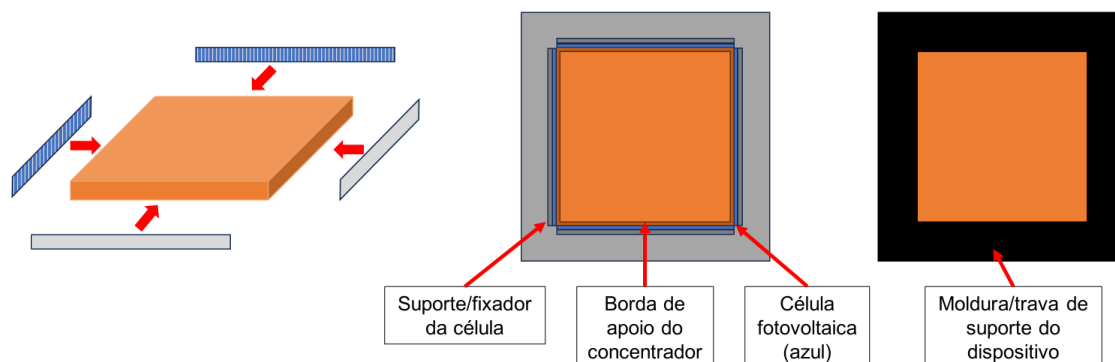


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Após a montagem do CSL, uma célula fotovoltaica foi cortada em 4 tiras de dimensões 16 mm x 100 mm, as quais foram laminadas para possibilitar o seu

manuseio e posicionadas nas laterais do CSL, sendo conectadas em série. Para manter as células em posição, foi utilizada uma estrutura metálica, a qual atua como base para o dispositivo e permite o acoplamento das células. Feito isso, uma moldura foi utilizada para fixar o CSL e as células fotovoltaicas, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18. Etapas da montagem do dispositivo



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

3.2.3 Caracterização dos CSLs com PQCs

O dispositivo foi avaliado sob radiação solar ao ar livre em dias de céu aberto. O CSL foi fixado em um tripé, inclinado a $23,0^\circ$ e virado para o Norte (Figura 19). As medições foram realizadas na cidade de Campinas – SP. A intensidade da irradiância incidente e a temperatura do CSL foram obtidas com um medidor de irradiância solar portátil, modelo *Survey 200R*. A curva I-V do dispositivo foi obtida a partir de uma unidade de medição de tensão e corrente, da Keithley modelo 2410-C 1100V (Figura 20). Os valores de temperatura e irradiância medidos foram utilizados pelo *software* da unidade de medição para fazer a correção dos dados e gerar a curva para a condição padrão de irradiância a 1000 W/m^2 e 25°C .

Figura 19. Configuração do dispositivo durante a análise



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Figura 20 - Unidade de medição de tensão e corrente



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresentamos os resultados da síntese e caracterização dos pontos quânticos de carbono (PQCs), assim como a discussão sobre suas propriedades e aplicações. Inicialmente, descrevemos os procedimentos de síntese do 1,3,6-trinitropireno (TNP) a partir do pireno e a subsequente síntese dos PQCs. Em seguida, discutimos as características estruturais e fotofísicas dos PQCs obtidos, com base em diversas técnicas de análise. Posteriormente, abordamos os resultados da fabricação e análise dos concentradores solares luminescentes (CSLs) utilizando os PQCs, incluindo a eficiência energética dos dispositivos sob radiação solar ao ar livre.

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PQCS

Com o intuito de obter PQCs, primeiramente foi realizada síntese do material precursor, o 1,3,6-trinitropireno (TNP) por meio da nitração do Pireno. A Figura 21 apresenta o sistema utilizado na síntese do TNP. A reação foi conduzida de acordo com a metodologia apresentada anteriormente na Seção 3.1.2, levando a obtenção do TNP com um rendimento de 84%.

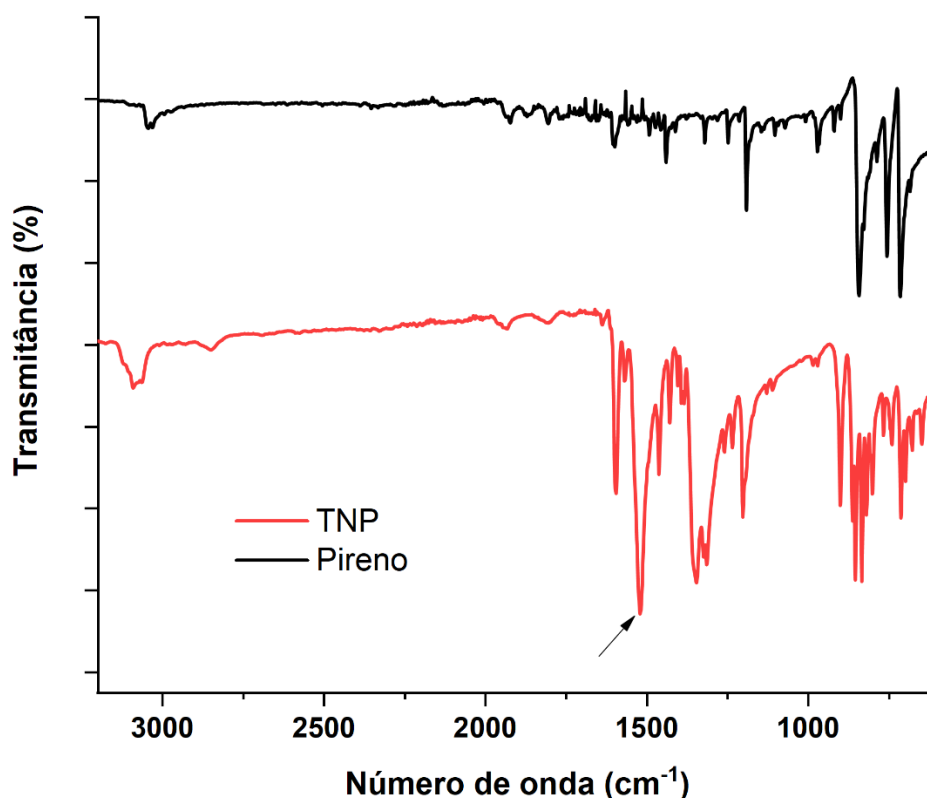
Figura 21. (a) Sistema utilizado para a nitração do Pireno, (b) imagem do produto da nitração 1,3,6-trinitropireno após a purificação e secagem



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A análise estrutural do TNP para comprovação da síntese e avaliação da sua pureza foi conduzida via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A Figura 22 apresenta o espectro de FTIR do composto sintetizado e do reagente de partida (Pireno). Os espectros são distintos, o que evidencia a formação de um material diferente do Pireno. O espectro do produto (TNP) apresenta uma banda intensa em cerca de 1510 cm^{-1} , que é relativa aos agrupamentos NO_2 presentes em sua estrutura, as quais não aparecem no espectro do pireno, que não possui os agrupamentos nitro. Essa banda evidencia que a reação de nitração ocorreu e permite concluir que o TNP foi obtido com sucesso.

Figura 22. FTIR do produto (TNP) em comparação ao espectro do pireno



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

O TNP obtido foi utilizado como material de partida para a síntese dos PQCs desejados. Durante o desenvolvimento deste trabalho uma série de reações foram propostas e avaliadas. A Tabela 1 apresenta as reações conduzidas, seus parâmetros de tempo, temperatura, e a quantidade do aditivo de dopagem.

Após a síntese e purificação de cada reação, os materiais obtidos foram submetidos a análise de fluorescência para a obtenção dos seus respectivos

rendimentos quânticos (QY)¹, sendo esse o parâmetro de maior relevância na definição da condição ideal de síntese. A Entrada 1 foi replicada de Cai e colaboradores (2022), sendo essa a condição de partida para a realização da otimização da síntese.

Tabela 1. Resultados das reações de otimização da síntese dos PQCs

Entrada	Solvente	Aditivo	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Cristalização (mg)	QY
1	DMF	620 mg H ₃ BO ₃	24	180	131.5	0.949
2	DMF	620 mg H ₃ BO ₃	12	180	136.1	0.977
3	DMF	620 mg H ₃ BO ₃	2	180	132.3	0.946
4	DMF	620 mg H ₃ BO ₃	2	160	91.9	0.979
5	DMF	620 mg H ₃ BO ₃	2	140	0	0.792
6	DMF	0 mg H ₃ BO ₃	2	180	0	0.601
7	DMF	155 mg H ₃ BO ₃	2	180	0	0.794
8	DMF	310 mg H ₃ BO ₃	2	180	209.7	0.996
9	DMF	1240 mg H ₃ BO ₃	2	180	49.0	0.936

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

De acordo com os valores obtidos para o QY, percebe-se que a temperatura ideal de reação está entre 160 °C (QY = 0,979) e 180 °C (QY = 0,996), tendo em vista que a reação conduzida em 140 °C apresentou um menor QY (0,792). Este resultado pode ser explicado tendo em vista que o emprego da rota de síntese solvotérmica implica em um sistema sob pressão com mistura de fases (líquido/gasoso). Considerando que a temperatura de ebulição do solvente utilizado, o DMF, é de 153 °C, pressupõem-se que a reação a 140 °C não chegou a mudar de estado, de modo que o sistema não atingiu uma pressão tão alta em relação às demais temperaturas avaliadas.

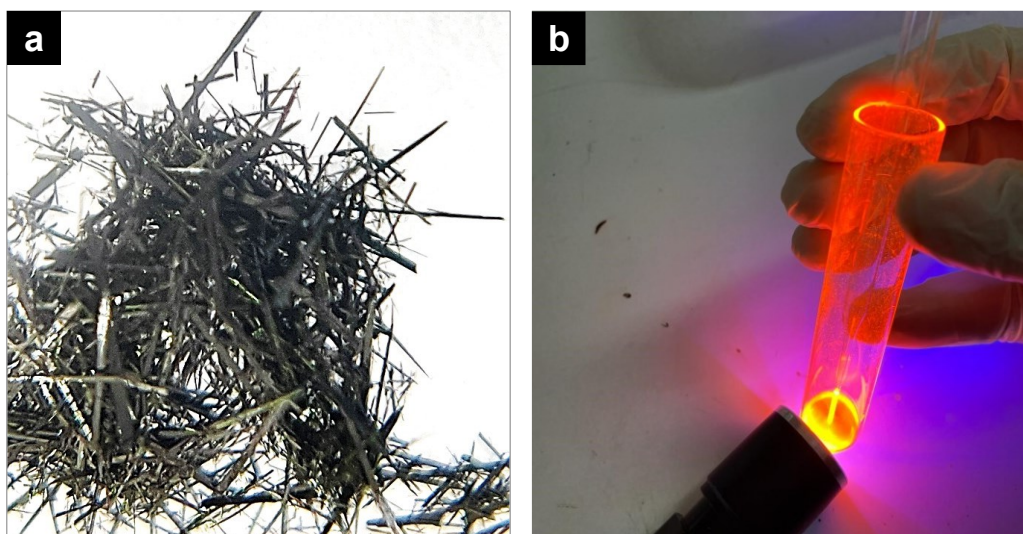
¹ O rendimento quântico apresentado e discutido nessa seção se trata do valor relativo à emissão do padrão, no caso, a fluoresceína, a qual possui um QY absoluto de 0,89 em solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹.

Quanto ao tempo de reação, é possível perceber que não há diferenças significativas entre o QY obtido com reações de 2, 12 e 24 h de duração. Embora a reação de 12 h tenha apresentado um QY maior que a de 2 h ($0,977 > 0,946$) a diferença não é tão significativa a ponto de justificar 10 h a mais na síntese, principalmente ao considerar o gasto energético adicional.

Agora, considerando a reação sem o agente dopante (Entrada 6) e as demais reações, fica claro que a presença do Boro na estrutura do PQC atua positivamente na melhoria do QY. Mesmo a pior condição do estudo, considerando 2h de reação (Entrada 7 – QY = 0,794), foi superior ao PQC obtido sem a presença do Boro (Entrada 6 – QY = 0,601).

Outro fator que pode ser avaliado, porém de forma mais subjetiva é quanto ao estado do material após a síntese, o qual é apresentado na coluna Cristalização da Tabela 1. Cabe comentar que diferentes fatores podem influenciar no processo de formação de cristais, desde a concentração da solução, a curva de resfriamento, perturbações do meio, etc. Porém, em todas as entradas apresentadas, as condições do sistema utilizado foram as mesmas, incluindo o tempo de resfriamento após o término da reação. Com base nisso, os materiais foram avaliados quanto a seu aspecto visual e massa obtida. Em algumas reações, não houve formação de precipitado. A solução foi então filtrada para a remoção de aglomerados e concentrada para obtenção do PQC na forma sólida. Por outro lado, em outras reações, havia a presença de precipitado, cristais em forma de agulha, os quais quando solubilizados em tolueno, apresentaram uma fluorescência superior aos que ficaram em solução (Figura 23).

Figura 23. (a) Aspecto visual dos cristais do PQC sintetizado com 310 mg de H_3BO_3 (b) após solubilização dos cristais em tolueno sob luz ultravioleta de 380 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

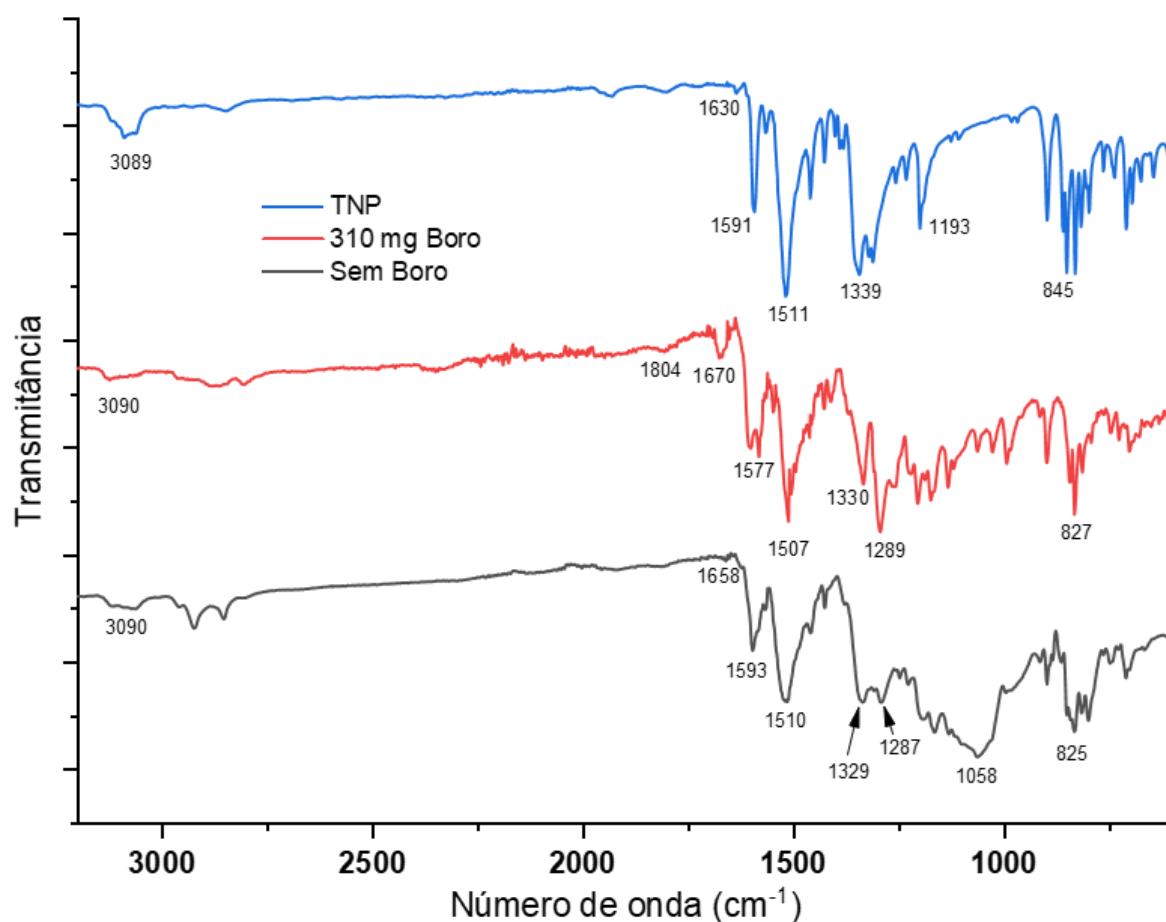
Cai e colaboradores (2022), relataram que PQC's baseados no TNP e dopados com Boro possuem a capacidade de automontagem quando dispersos em determinados solventes, o que poderia explicar a formação dos cristais. Quanto ao maior QY, uma possível explicação para os valores observados estaria relacionada com seu maior grau de pureza, tendo em vista a natureza do processo de formação dos cristais e a eliminação de impurezas. Isso não ocorre quando o material continua em solução, pois mesmo filtrado na micromembrana, ainda haverá a presença de reagentes solúveis no meio reacional. Nesse caso, caberiam estudos para explorar uma metodologia de purificação visando o aumento do QY. Porém, tendo em vista que o processo de purificação da reação onde há formação de cristais é muito mais simples, bastando apenas a retenção do sólido via filtração e a lavagem com água para remoção dos possíveis resquícios do H_3BO_3 , optou-se pela não utilização do material que fica em solução.

Por fim, com base no tempo, no QY e nos valores da massa de cristal obtidos, percebe-se que a Entrada 8 foi a melhor condição de síntese, pois foi conduzida em apenas 2 h, apresentou o maior QY (0,996) e houve a formação da maior massa de cristais (209,7 mg). Este material foi nomeado como CD310 (*Carbon Dot* dopado com 310 mg de H_3BO_3) e foi utilizado como material padrão para a realização das análises

estruturais, fotofísicas e para a aplicação como fluoróforo no concentrador solar luminescente.

A análise estrutural dos materiais sintetizados foi investigada através da espectroscopia FTIR. A Figura 24 exibe os espectros FTIR de três amostras distintas: o TNP (material de partida), o CD310 (que é o foco principal de estudo e aplicação) e do PQC sintetizado sem a adição de Boro (Entrada 6 da Tabela 1). A comparação dos espectros revela padrões similares entre as amostras examinadas. Para o TNP, as bandas na região de 3090 cm^{-1} podem ser atribuídas às ligações C-H presentes em seus anéis aromáticos. Já a banda na região de 1510 cm^{-1} pode ser associada às vibrações do grupo nitro (NO_2) ligado a anéis aromáticos. E as bandas observadas entre 825 e 845 cm^{-1} podem ser indicativos das vibrações de deformação fora do plano das ligações C-H, também associadas aos anéis aromáticos, reforçando a presença de estruturas aromáticas substituídas na molécula. As bandas em $1630\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ podem ser interpretadas como um indicativo de ligações duplas conjugadas nos anéis aromáticos do TNP.

Figura 24. FTIR do precursor 1,3,6-trinitropireno, do PQC sintetizado sem ácido bórico e do PQC dopado com 310 mg de ácido bórico (CD310)



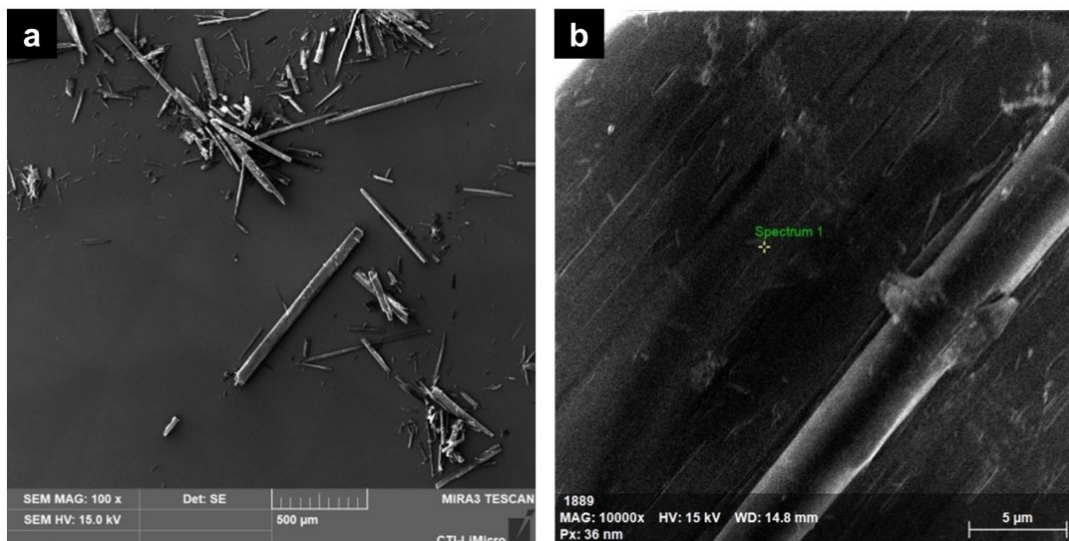
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A semelhança entre os espectros do TNP e do CD310 pode ser explicada pelo mecanismo de fusão molecular do TNP, no qual se mantêm os anéis aromáticos e os grupos nitros permanecem na estrutura, mantendo seus modos vibracionais (Zhan *et al.*, 2018). Considerando que a fusão ocorre entre os anéis aromáticos, as demais funções devem estar ligadas a defeitos na estrutura interna ou, em maior quantidade, nas bordas das partículas, agindo como funcionalizantes.

Quanto ao espectro do PQC sem Boro, as bandas discutidas anteriormente estão presentes, porém há uma diferença em relação ao espectro do CD310 na região de 900 a 1200 cm^{-1} . Esta diferença pode ser atribuída à influência do Boro durante a reação de síntese, o qual atua, de fato, modificando a configuração estrutural do nanomaterial. Porém, no FTIR não foi possível identificar sinais relativos ao Boro no CD310, o que levantou dúvidas quanto à sua presença no material. Para investigar isso, foi conduzido uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

acoplada a um módulo de EDS para obtenção da composição atômica do CD310. A Figura 25 apresenta as imagens obtidas para o material em diferentes ampliações, nas quais fica ainda mais claro a sua morfologia em forma de agulha.

Figura 25. Imagens obtidas via MEV dos cristais do CD310 com ampliação de 100x (a) e 10000x (b), o cursor e o texto “Spectrum 1” indicam o ponto da análise via EDS



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Com base na composição elementar do material apresentada na Tabela 2, é possível afirmar que o material possui, de fato, o Boro em sua composição (2,53%), sendo o carbono material dominante (69,03%), seguido pelo oxigênio (18,9%) e nitrogênio (14,45%). Outros elementos não foram indicados pela análise, possibilitando concluir que o material se encontra com alto grau de pureza.

Tabela 2. Análise elementar do CD310 via EDS

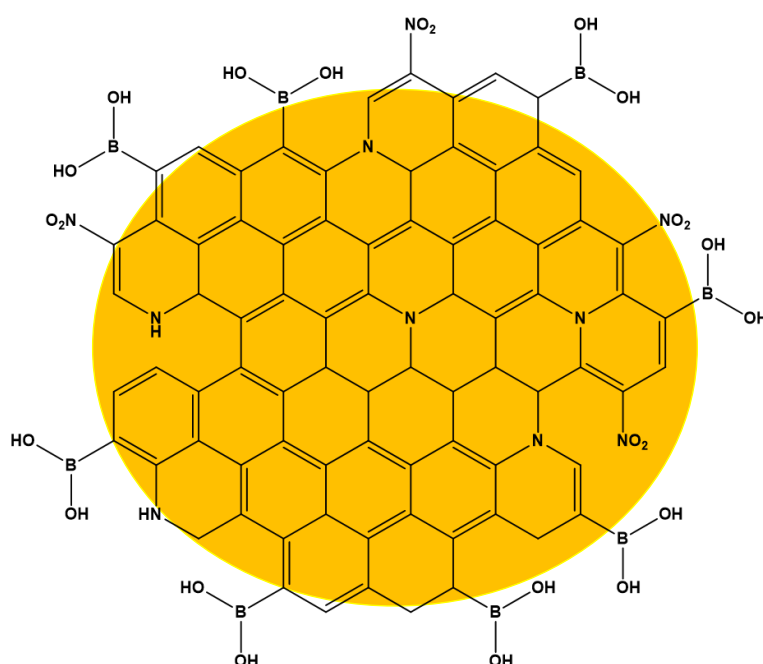
Elemento	Massa [%]	Átomo [%]	Erro absoluto [%]	Erro relativo [%]
Boro	2,13	2,53	0,42	19,78
Carbono	64,52	69,03	6,85	10,61
Nitrogênio	14,45	13,26	1,91	13,19
Oxigênio	18,9	15,18	2,24	11,84
Soma	100	100	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Cai e colaboradores (2022) combinaram uma série de análises estruturais e fotofísicas em seu estudo e propuseram uma possível organização estrutural para o

nanomaterial. A Figura 26 foi adaptada do estudo em questão e apresenta a estrutura organizacional proposta. Além disso, via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), os autores conseguiram obter que o nanomaterial possui um tamanho médio de 2,4 nm. Cabe ressaltar que essa estrutura pode sofrer alterações no seu tamanho e nas posições das funções e ligações, mas no geral, deve ter uma estrutura similar: anéis aromáticos no centro e funcionalizações na superfície.

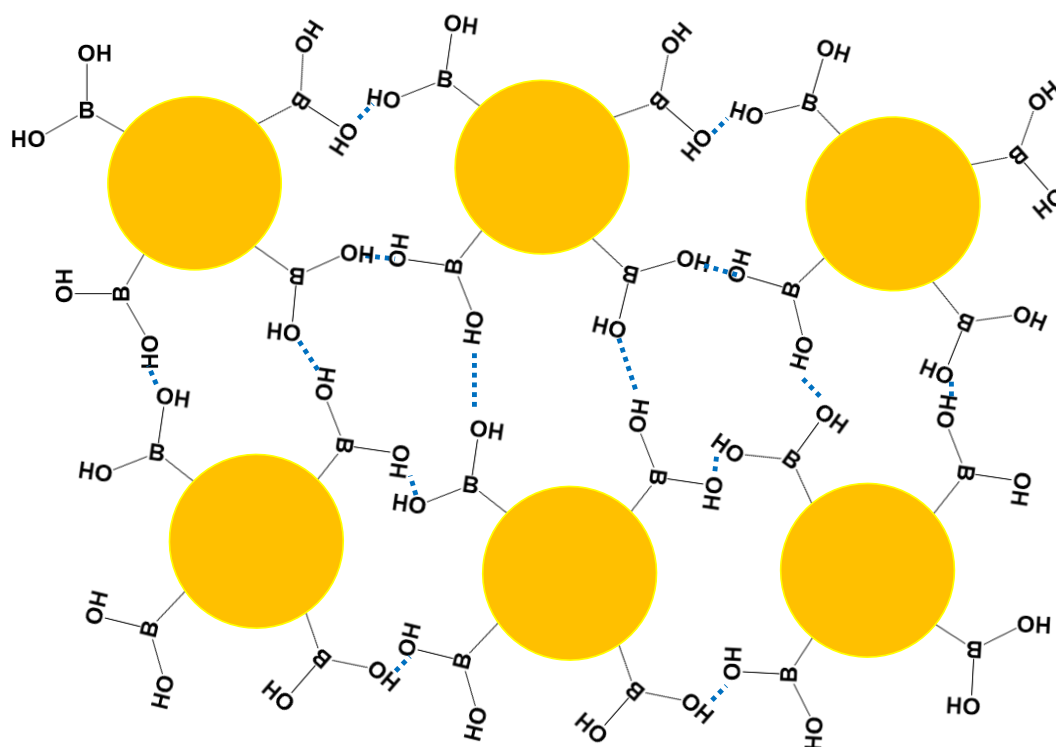
Figura 26. Proposta de estrutura química e funcionalizações para os PQC's baseados no TNP e PQC's dopados com Boro



Fonte: (Cai et al., 2022) – Adaptado.

Os resultados obtidos via FTIR e EDS apresentados anteriormente corroboram com a validade da estrutura apresentada. Além disso, essa configuração pode explicar a capacidade de auto-organização desse material, considerando que as hidroxilas ligadas ao Boro na superfície do material podem interagir com as hidroxilas presentes em outras partículas ao redor, por meio de interações não covalentes (ligação de hidrogênio), conforme ilustrado na Figura 27. Essas interações ocorrem lateralmente o que pode levar à formação de nanofolhas (estruturas bidimensionais/2D). Além disso, também ocorre empilhamento do tipo π - π devido à interação entre os carbonos presentes nos anéis aromáticos, e a combinação desses fatores pode levar à formação das estruturas cristalinas. Um fator importante que contribui para a automontagem é a relação entre soluto-solvente, a qual será discutida posteriormente.

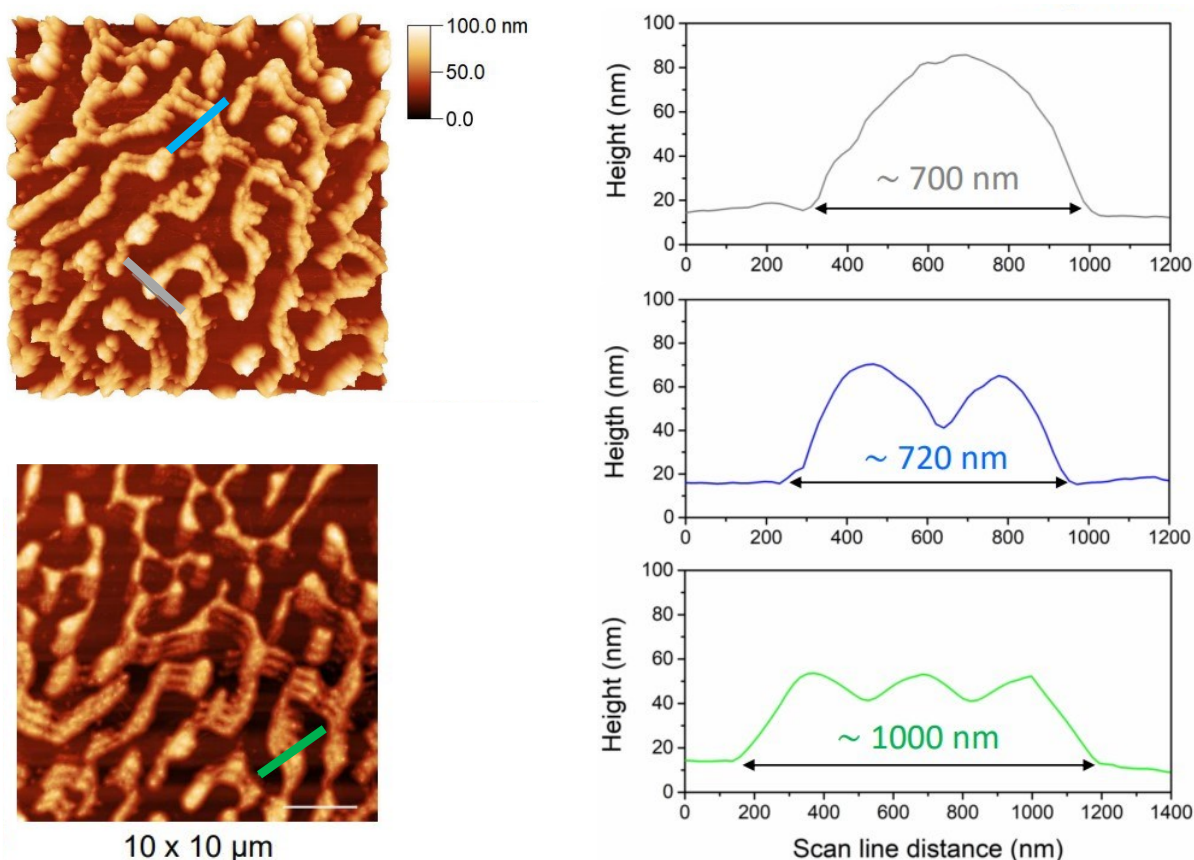
Figura 27. Possível mecanismo de interação entre as nanopartículas que resulta na formação de nanofolhas



Fonte: (Cai et al., 2022) – Adaptado.

Uma das principais evidências da automontagem do material, utilizada como base para a discussão de Cai e colaboradores (2022) diz respeito à característica morfológica obtida via AFM, os autores constataram estruturas periódicas com aproximadamente 5 nm de altura e 1100 nm de comprimento, dimensões características que comprovariam a formação de nanofolhas, consideradas estruturas bidimensionais. Na Figura 28 é possível visualizar o perfil topográfico, obtido para diferentes seções do CD310 depositado sobre uma lâmina de vidro, por *spin coating*, seguido da evaporação do solvente (tolueno). No geral, as estruturas obtidas são periódicas e possuem uma altura entre 40 e 80 nm, e largura de 700 a 1000 nm. Considerando a semelhança no perfil lateral e que a altura é menor que 100 nm, espessura máxima para ser considerado material bidimensional (2D), os resultados obtidos seriam evidências da automontagem e formação das nanofolhas (Sanfelice; Pavinatto; Souza Corrêa, 2022) (Cai *et al.*, 2022).

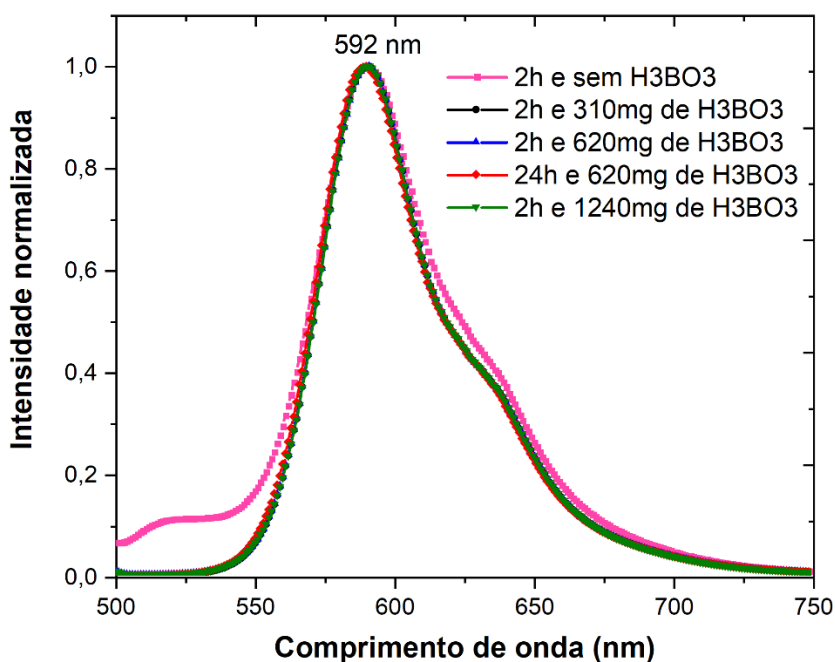
Figura 28. Análise de AFM do CD310 extraído do tolueno e depositado sobre placa de vidro



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

As propriedades fotofísicas dos materiais sintetizados foram avaliadas por meio de espectroscopia UV-Vis e de fluorescência. A Figura 29 apresenta espectros normalizados de fluorescência para alguns dos materiais sintetizados, todos suspensos em tolueno e excitados em 495 nm. A primeira observação a ser destacada é a sobreposição das curvas, as quais possuem os mesmos perfis, o que pode indicar semelhança na composição estrutural dos materiais. A exceção é o material obtido sem o ácido bórico, a qual apresenta uma curva um pouco mais larga, com um ombro de 500 nm a 550 nm, que não está presente nos materiais dopados com Boro, mas o pico de emissão também é em 592 nm. Com isso, percebe-se que a alteração da proporção do ácido bórico não deslocou a emissão do material, porém existe uma relação entre a sua quantidade e o rendimento quântico (QY), conforme apresentado (Tabela 1) e discutido anteriormente.

Figura 29. Espectro de emissão de fluorescência de alguns materiais sintetizados com diferentes condições (CD310: 2h e 310 mg de H_3BO_3)

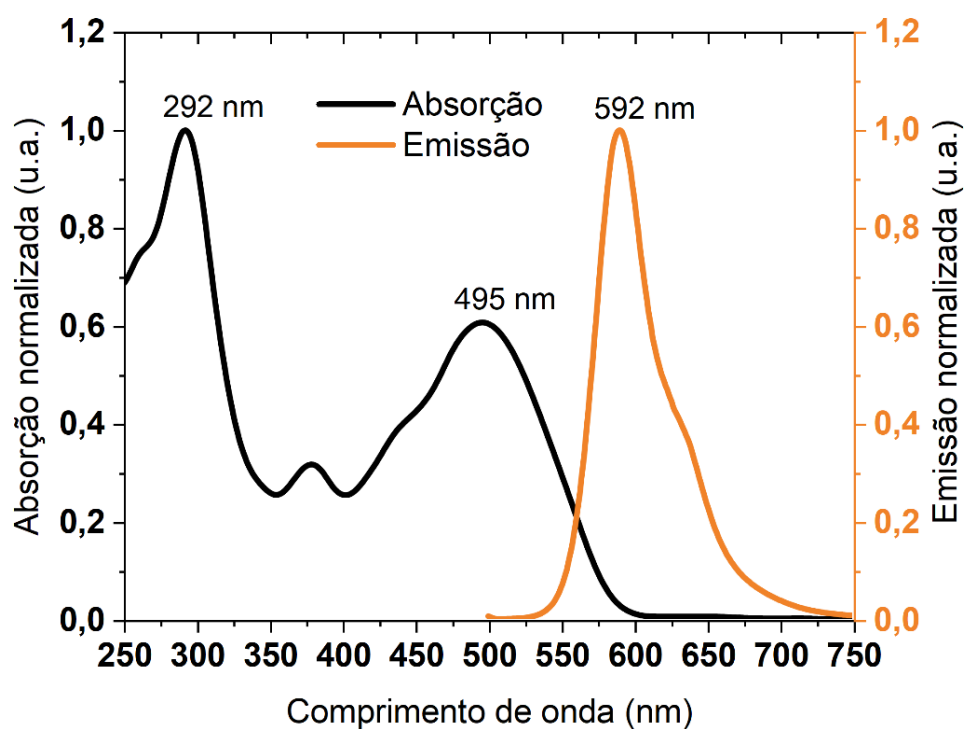


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 30 apresenta o espectro de absorção combinado com o de emissão do CD310 quando excitado em 495 nm. Ambos os espectros foram obtidos a partir do material suspenso em tolueno. O espectro de absorção apresenta dois picos, um em 292 nm e outro em 495 nm. A absorção em 292 nm (comprimento de onda curto) pode ser atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos ligantes aromáticos $\text{C}=\text{C}$ presentes na estrutura do material, o que é típico para estruturas baseadas em carbono com sistemas conjugados. Já o pico em 495 nm pode ser relacionado às transições $n-\pi^*$ do oxigênio associado a grupos funcionais (Ghosh *et al.*, 2021). Quanto à emissão, esta inicia em 550 nm e estende-se até 700 nm, tendo seu valor máximo em 592 nm, o que corresponde a região do amarelo ao vermelho.

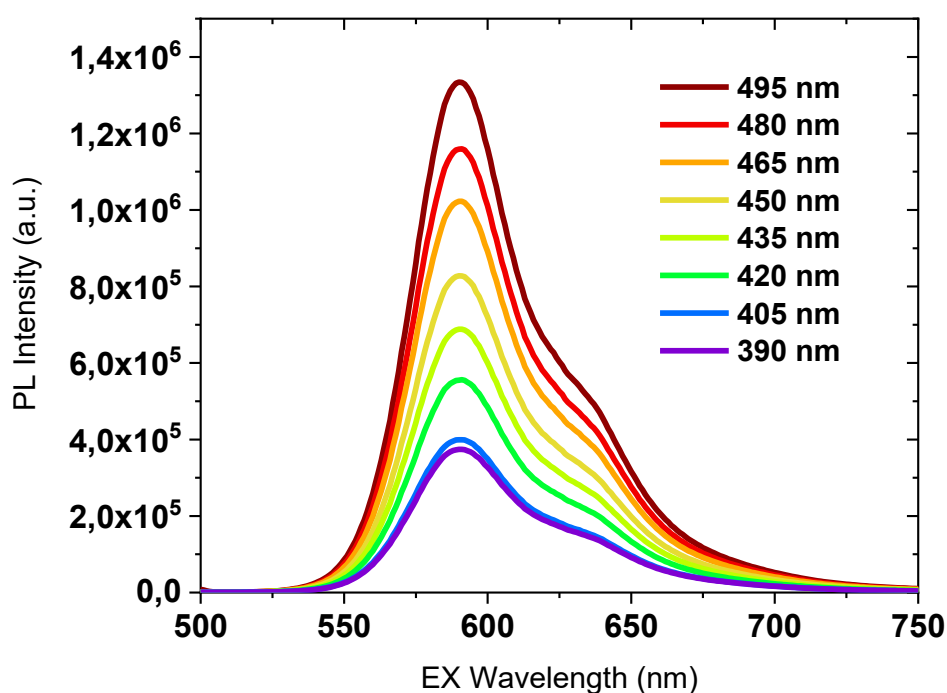
A Figura 31 exhibe a emissão do CD310 para diferentes comprimentos de onda de excitação, desde 390 nm até 495 nm para a mesma amostra. No caso, fica evidente que a máxima emissão do material é quando excitado em 495 nm, o que coincide com o segundo pico de absorção da amostra. Outra informação relevante do espectro está relacionada ao formato e deslocamento das curvas, dado que a emissão possui a mesma resposta independente do comprimento de onda de excitação, ou seja, o material sempre emite em 592 nm, o que altera é a intensidade.

Figura 30. Espectro de absorção e de emissão de fluorescência do CD310 quando excitado em 495 nm



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

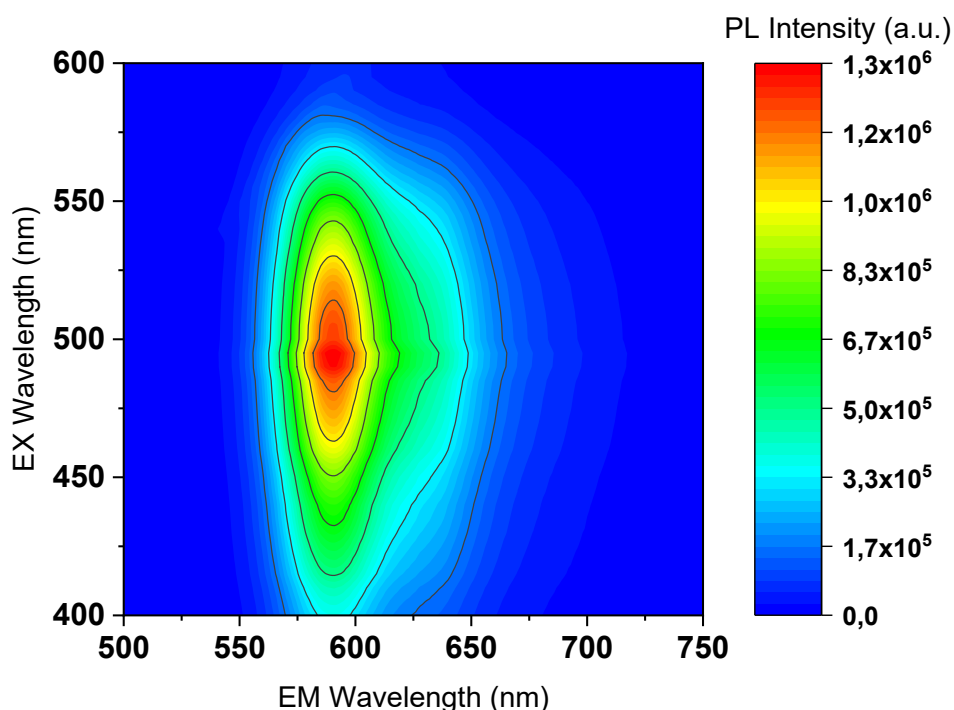
Figura 31. Espectro de emissão de fluorescência do CD310 suspenso em tolueno quando excitado em diferentes comprimentos de onda (390 a 495 nm)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Também foi realizada a análise da emissão do CD310 no método de varredura, no qual a amostra foi excitada de 400 a 600 nm, e para cada comprimento de onda de excitação foi gerado um gráfico de emissão (de 500 a 750 nm). Esses dados foram combinados para gerar o mapa de calor apresentado na Figura 32. Na figura, fica evidente que a emissão é independente da excitação, com pico de emissão em 592 nm quando excitado em 495 nm. Além disso, percebe-se que o material é capaz de absorver comprimentos de onda que variam de 400 até cerca de 570 nm.

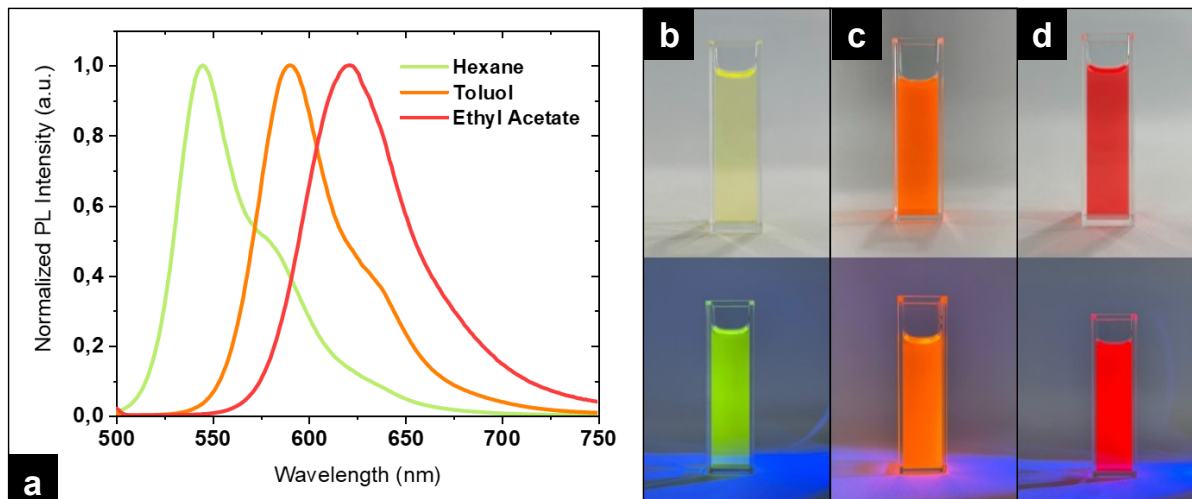
Figura 32. Gráfico da emissão de fluorescência vs excitação para o CD310 suspenso em tolueno



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A fluorescência do CD310 também foi avaliada em solventes com diferentes polaridades (Figura 33). Nos espectros, é possível perceber o fenômeno do solvatocromismo, dado que o aumento da polaridade resulta em um deslocamento da curva de emissão. Quando disperso em hexano o material apresenta emissão na região do verde, em tolueno, conforme já discutido anteriormente, emissão no laranja, e quando disperso em acetato de etila, emissão no vermelho.

Figura 33. a) Espectro de emissão de fluorescência do CD310 em diferentes solventes e imagens das soluções analisadas contendo b) hexano, c) tolueno e d) acetato de etila, sob luz ambiente e radiação ultravioleta (380 nm)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Essa alteração da emissão em função da polaridade do meio pode ser relacionada à característica do material de realizar automontagem, a qual, segundo Cai e colaboradores (2022) pode ser induzida pelo meio onde o material está disperso. De forma simplificada, solventes de baixa polaridade, como o hexano, contribuem para que o material permaneça no estado de monômero. Porém, à medida que a polaridade aumenta, a interação entre soluto e solvente pode iniciar o processo de automontagem, favorecendo as ligações laterais em detrimento das iterações do tipo empilhamento π - π , o que pode levar à formação de nanofolhas de carbono 2D (*2D nanosheets*). Ao elevar ainda mais a polaridade, as iterações predominantes serão as do tipo empilhamento π - π , levando à formação de uma morfologia fibrosa. Assim, essas alterações na organização estrutural desempenham um papel crucial nas características de emissão do material e na sua morfologia.

Este tópico contempla apenas uma parte do trabalho, desta forma não foi totalmente explorada, sendo discutido apenas os conceitos básicos relacionados. Infelizmente não foi possível realizar a análise de tamanho de partícula do material sintetizado, o que pode ser feito em trabalhos futuros por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Além disso, outra caracterização interessante seria a Espectroscopia de Raio X para obter informações a respeito da estrutura cristalina. Contudo, os resultados obtidos com as caracterizações realizadas estão de acordo

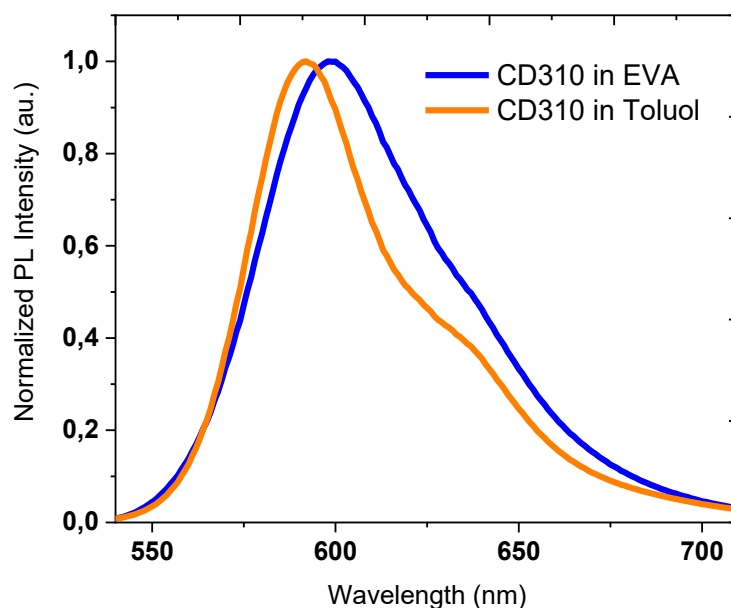
com os relatados no estudo de Cai e colaboradores (2022), os quais comprovaram que o material é, de fato, um nanomaterial. E o objetivo inicial de otimização dos parâmetros da reação para redução do tempo de síntese e aumento do QY foi alcançado com sucesso, pois foi partido de uma reação com 24 h de duração e QY de 94,9% para uma reação com apenas 2 h de duração cujo PQC obtido possui QY de 99,6%, o que representa um ganho de quase 5% em relação a condição inicial de síntese.

4.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CSL COM PQCS

O primeiro passo para a elaboração do dispositivo foi a seleção do polímero para a dispersão dos PQCs e laminação das placas de vidro. O protótipo de concentrador solar luminescente (CSL) desenvolvido por Cai e colaboradores (2022) empregou o polímero poliestireno (PS) para a dispersão dos PQCs. Para este trabalho, optou-se pelo uso do etileno-acetato de vinila (EVA), tendo em vista que este material já é empregado na laminação de módulos fotovoltaicos, sendo um insumo comum na cadeia de produção (PORTAL SOLAR, 2024). Dessa forma, seria mais fácil a adaptação dos processos para a produção em escala dos CSLs.

A emissão do CD310 quando disperso no filme de EVA não sofreu alterações significativas em relação à emissão do material disperso em tolueno, havendo apenas um leve alargamento e deslocamento do pico de emissão de 592 nm no tolueno para 599 nm no EVA, conforme pode ser constatado nos espectros da Figura 34. O leve deslocamento da emissão para o vermelho, associado à facilidade de solubilização do EVA no tolueno, que também é um excelente solvente para o CD310, validaram a escolha do polímero para a elaboração do protótipo do CSL.

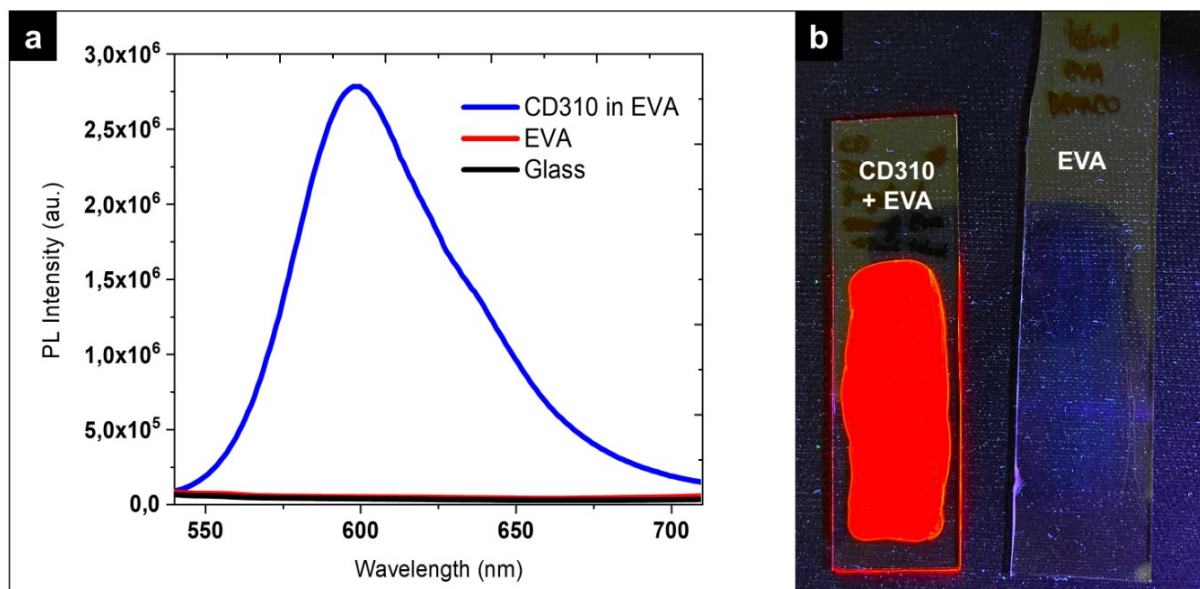
Figura 34. Espectros de emissão de fluorescência do CD310 disperso em EVA (filme) e suspenso em tolueno (comprimento de onda de excitação de 495 nm)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A Figura 35 exibe as emissões de fluorescência comparativas entre uma lamínula de vidro, um filme de EVA com adição do CD310, e um filme de EVA puro (sem PQC). Esta análise buscou identificar possíveis emissões de fluorescência originárias do polímero ou do vidro. Os resultados mostram que tais emissões são inexistentes, indicando que a fluorescência observada no filme de EVA com PQC advém exclusivamente do CD310, sem interferência ou sobreposição de outros espectros.

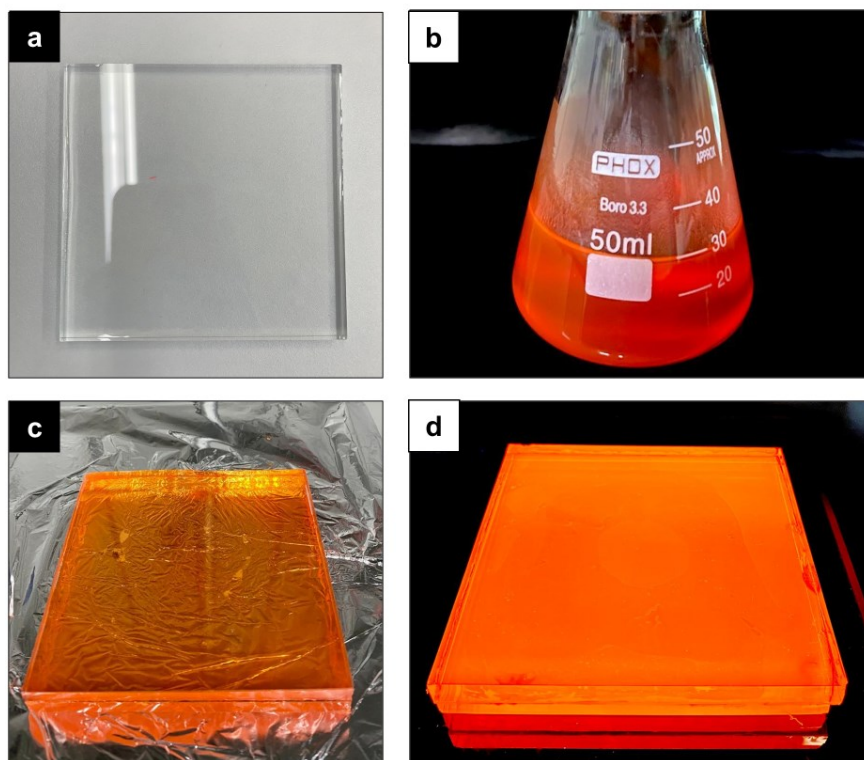
Figura 35. a) Espectros de emissão de fluorescência para o filme do CD310 disperso em EVA em comparação a emissão do filme contendo apenas EVA e do vidro (comprimento de onda de excitação de 495 nm) e b) imagens dos filmes sob iluminação ultravioleta (380 nm)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Após a validação da possibilidade de uso do EVA, foi realizado a montagem do protótipo do CSL. A Figura 36 ilustra imagens das principais etapas executadas. O emprego da deposição direta sobre o vidro por *drop casting* se demonstrou simples e eficiente. Dentre os testes realizados, ficou claro a necessidade de evaporação total do tolueno antes da inserção do segundo vidro, sendo essa uma etapa crítica para o sucesso da montagem. Caso ainda existam resquícios de solvente no filme, ao realizar a laminação a vácuo, haverá a formação de bolhas, as quais ocasionam falha na laminação e trazem como consequência a redução da reflexão interna da luz, devido às falhas superficiais, afetando negativamente o desempenho do dispositivo.

Figura 36. Imagens de algumas etapas da construção do protótipo de CSL: a) vidro ultraclear após limpeza, b) preparo da solução para deposição, c) deposição do filme sobre a placa de vidro e evaporação do solvente e d) protótipo após laminação térmica à vácuo sob luz ultravioleta (380 nm)



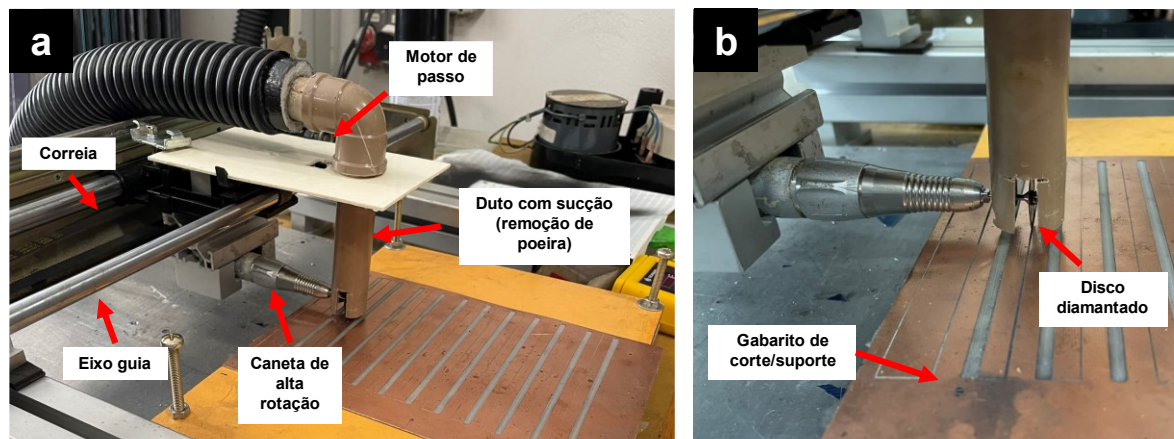
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O CSL apresenta uma espessura total de aproximadamente 16 mm, resultante da soma de dois vidros, cada um com 8 mm. A espessura dos vidros é determinante para a funcionalidade do dispositivo, pois influencia diretamente a área disponível para acoplar células fotovoltaicas nas laterais dos guias ópticos. Assim, vidros mais espessos proporcionam maior superfície para o acoplamento das células, otimizando o desempenho do sistema.

As células fotovoltaicas para o dispositivo foram criadas a partir de uma única célula de silício monocristalino, cortada em quatro partes de 16 x 100 mm, usando um disco de alta rotação. Este processo foi particularmente desafiador devido à delicadeza da célula, que possui espessura de apenas 170 μm . Para realizar o corte de forma precisa sem danificar as células, foi desenvolvido um equipamento especial (Figura 37), composto por um servo motor e uma caneta odontológica de alta rotação

equipada com um disco diamantado de dupla face. Este método provou ser eficaz, permitindo cortes precisos nas células.

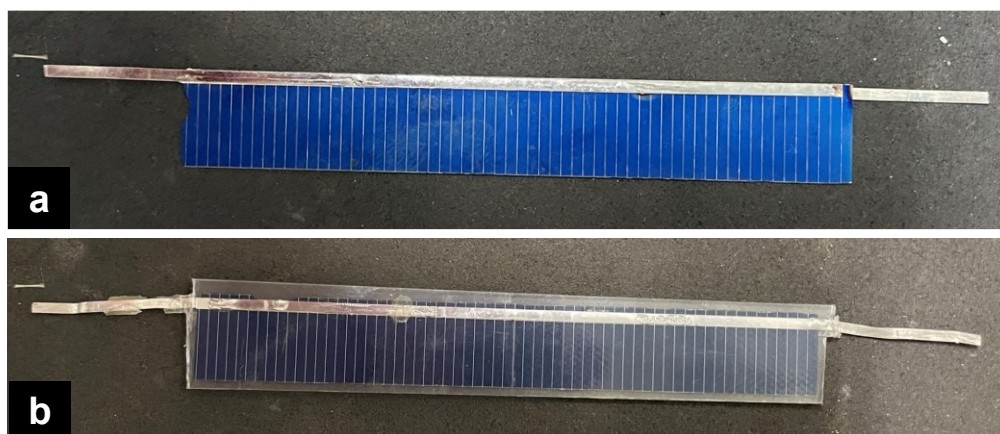
Figura 37. Equipamento desenvolvido para o corte de células de silício (a) e detalhe do disco de corte (b)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As células obtidas foram plastificadas/laminadas com EVA para permitir seu manuseio e torná-las mais resistentes mecanicamente para a aplicação (Figura 38). Idealmente, as células devem ser laminadas nas laterais do concentrador solar. Entretanto, optou-se apenas pela aproximação e fixação com o suporte lateral, tendo em vista que nessa configuração, o sistema pode ser reutilizado para a avaliação de diferentes concentradores, com outros fluoróforos, com diferentes concentrações, espessuras de filme, etc.

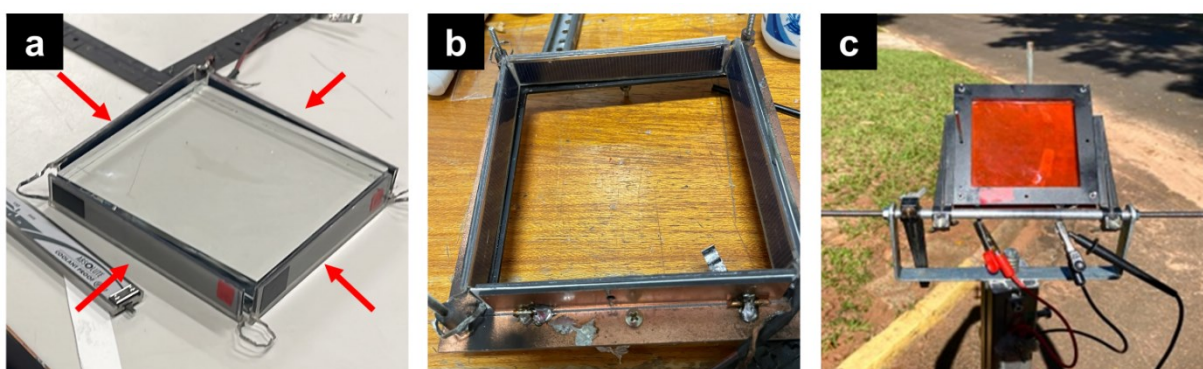
Figura 38. Célula fotovoltaica após o corte (a) e laminação (b)



Fonte: Elaborado pelos autores (2024).

Após a laminação, as células foram posicionadas nas laterais do concentrador, conectadas em série e fixadas com uma estrutura metálica. A Figura 39 apresenta imagens do processo realizado e do dispositivo finalizado. A estrutura de fixação desenvolvida se apresentou eficiente e possibilitou a montagem do CSL em um tripé fotográfico, de modo a permitir os ajustes de direcionamento e inclinação necessários para a caracterização elétrica do dispositivo.

Figura 39. Imagens do posicionamento das células no CSL (a), do suporte (b) e do dispositivo após montagem, durante ensaio de caracterização elétrica (c)

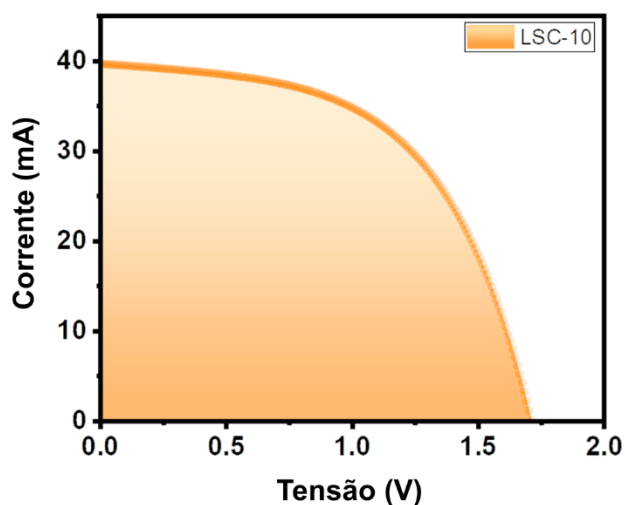


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO CSL

O concentrador solar luminescente obtido a partir do CD310 foi caracterizado sob radiação solar direta, ao ar livre, em um dia de céu aberto, durante toda a análise. A irradiância solar no momento da obtenção da curva I-V foi de 980 mW/cm^2 . A área útil exposta à iluminação solar, descontando a borda do frame metálico que sobrepõem parte do vidro, é de 96 mm^2 . Para adequar o teste ao protocolo padrão de medição, foi posicionado abaixo do CSL uma placa com superfície preta e fosca, de modo a evitar interações de reflexos indesejados. A Figura 40 apresenta a curva de tensão vs corrente obtida nas condições descritas. A tensão de circuito aberto foi de $1,72 \text{ V}$ e a corrente de curto-circuito $39,71 \text{ mA}$. O ponto de máxima potência reportado pelo equipamento de medição foi de $37,20 \text{ mW}$, com um fator de forma de $54,7\%$ e uma eficiência de conversão (PCE) de $0,39\%$.

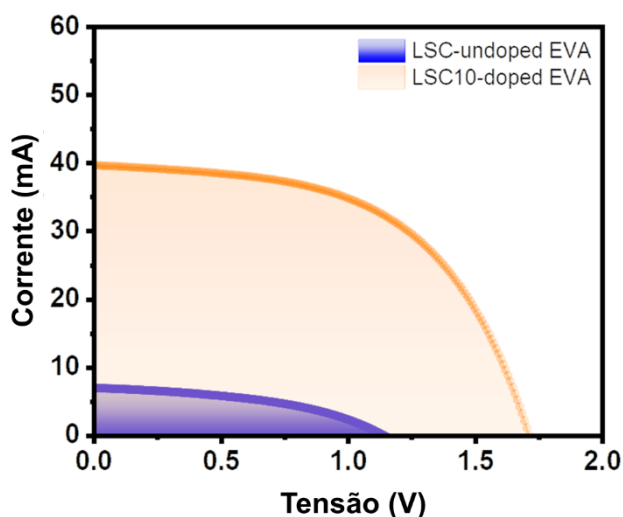
Figura 40. Curva I-V do CSL baseado no CD310



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para avaliar o efeito da emissão do CD310 na eficiência do dispositivo, outro CSL foi montado utilizando apenas o polímero EVA, as mesmas células fotovoltaicas, e a mesma configuração de análise. A Figura 41 apresenta o comparativo entre as duas configurações. A corrente de curto-circuito para o CSL sem o CD310 foi de 7,91 mA, com tensão de circuito aberto de 1,18 V, fator de forma de 45,2%, máxima potência de 4,23 mW com um PCE de 0,04%. Com base nesses dados, foi possível estimar que a inserção do fluoróforo no EVA, o CD310, aumenta a concentração da luz em aproximadamente 10 vezes. Tendo em vista que o PCE passa de 0,04% para 0,39%.

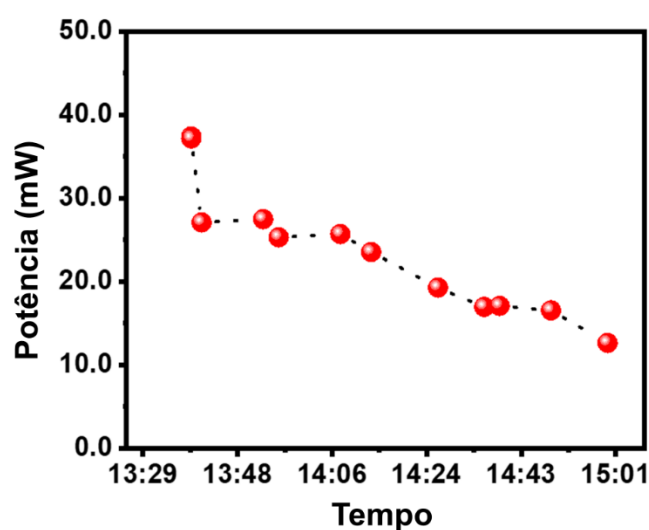
Figura 41. Curvas I-V do CSL com CD310 e outro laminado apenas com EVA



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Após a coleta da curva I-V, o CSL com CD310 continuou exposto ao sol e foram realizadas uma série de medidas da potência gerada no decorrer do tempo, conforme apresentado na Figura 42. O valor da potência máxima em cada ponto foi corrigido com base na irradiância real da luz solar, padronizando os dados para uma irradiância de 1000 W/m^2 . Ao observar a variação da potência gerada, fica evidente a sua redução com o decorrer do tempo, a qual passou de $37,20 \text{ mW}$ no início da operação do dispositivo, para $12,64 \text{ mW}$ no final da coleta dos dados.

Figura 42. Potência gerada vs tempo



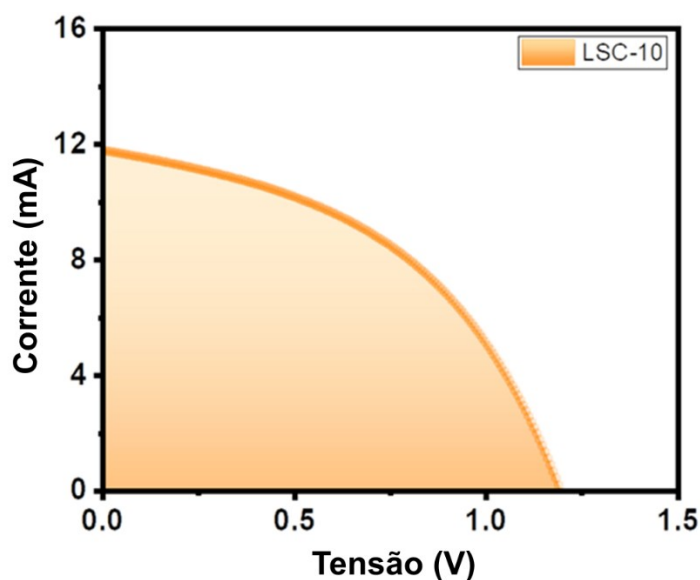
Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Em um primeiro momento a redução da potência gerada poderia ser associada a variação na radiação solar, como a passagem de nuvens, porém conforme abordado anteriormente, toda a análise foi realizada em um dia de sol limpo sem nuvens. A irradiância foi aferida e utilizada na correção da curva, tendo seu valor mínimo em 949 W/m^2 e seu máximo em 1042 W/m^2 , com média de 980 W/m^2 . Apesar da variação, o valor apresentado no gráfico é corrigido pelo software do equipamento de medição, sendo estes os valores de potência gerada considerando uma irradiância de 1000 W/m^2 . Cabe comentar que a queda no desempenho não era esperada, ao menos não nessa velocidade. Para identificar se a redução está associada à degradação do PQC (CD310) foi conduzido o um ensaio da estabilidade, o qual será apresentada na próxima seção.

Ao final da análise apresentada na Figura 42, o dispositivo foi retirado da luz e guardado. Após 3 dias, o CSL foi reposicionado nas mesmas condições da análise

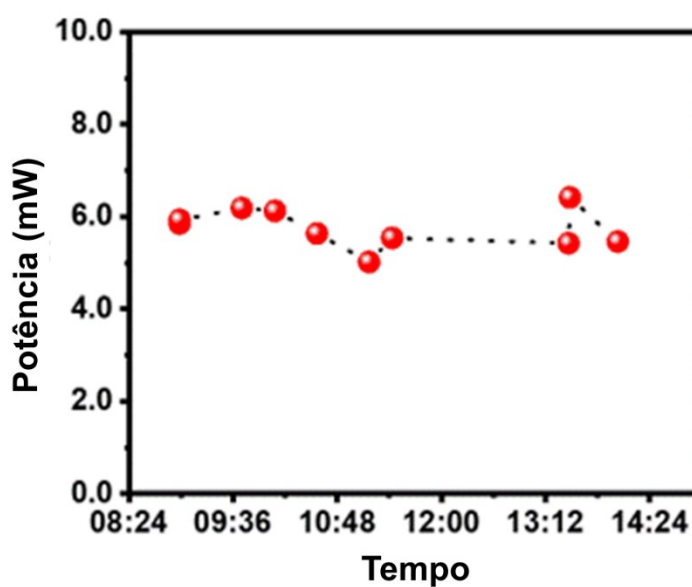
inicial, em um dia de céu aberto, sem nuvens. Então, foram coletadas novamente a curva I-V (Figura 43) e a variação da potência gerada no tempo (Figura 44).

Figura 43. Curva I-V do CSL baseado no CD310 após 3 dias



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Figura 44. Potência gerada vs tempo após 3 dias

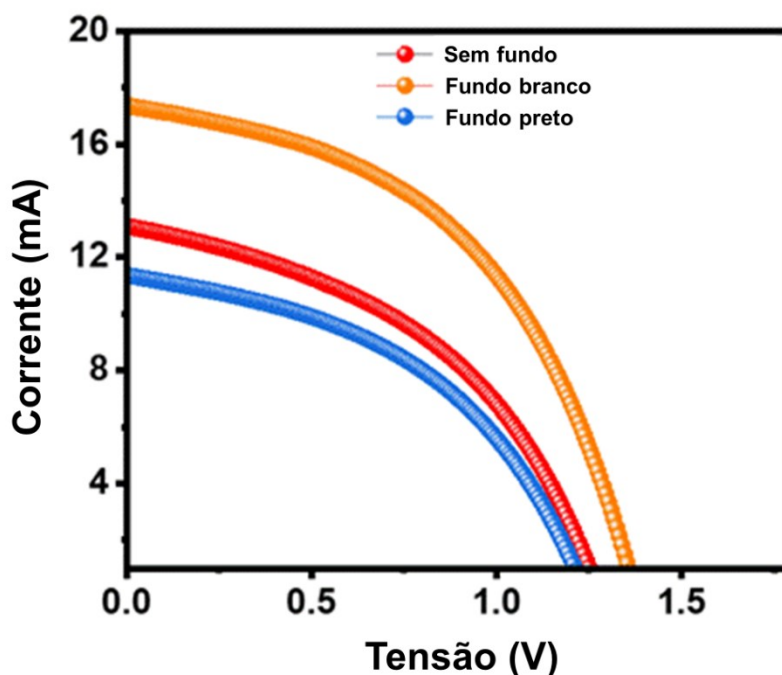


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A curva I-V obtida após 3 dias apresentou potência máxima similar ao último ponto da curva da Figura 42, com parâmetros de tensão e corrente parecidos. E a variação da potência no tempo (Figura 44) indicou uma estabilização na potência

gerada pelo CSL. Apesar da estabilização, o valor do PCE de 0,06% está muito inferior ao reportado no início da operação do dispositivo, que era de 0,39%, de modo que houve uma redução de 6,5 vezes na eficiência de conversão. Utilizando o dispositivo nessa condição, foi avaliado o seu desempenho em diferentes condições de reflexão, de modo a obter a curva I-V do dispositivo com fundo preto, um fundo branco e sem nenhum fundo. A Figura 45 apresenta as curvas obtidas.

Figura 45. Curvas I-V do CSL em diferentes condições de reflexão



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

A utilização do fundo branco resultou em um PCE de 0,12%, do fundo preto, como reportado anteriormente, foi de 0,06% e sem nenhum fundo, de 0,08%. De modo geral, a eficiência de conversão aumenta com a presença da reflexão da luz. Considerando o fundo branco em relação ao fundo preto, houve um aumento no PCE de 70%. Porém, para a aplicação desejada, principalmente no caso de janelas, não é interessante que o dispositivo possua um fundo bloqueando a passagem da luz. Na aplicação sem o fundo, o dispositivo não alcança seu potencial total, porém é maior que a condição padrão de teste com o fundo preto.

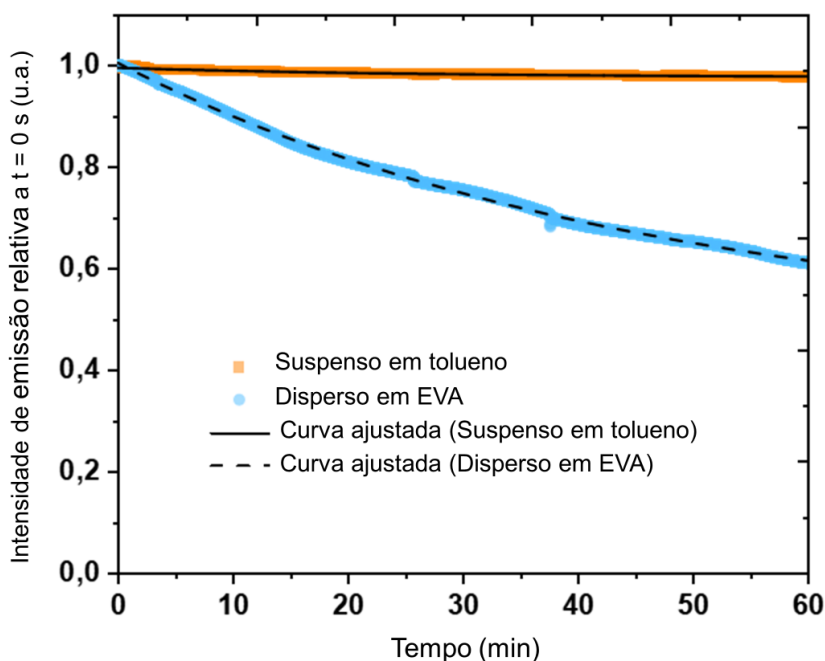
O PCE e o fator de forma apresentados foram calculados pelo software que executa a análise, empregando de forma indireta as equações apresentadas na fundamentação teórica, e são válidos para efeito de comparação entre os testes

realizados. Porém, os parâmetros de eficiência óptica do CSL não puderam ser avaliados, tendo em vista a indisponibilidade de um espectrômetro com esfera integradora, os quais permitiriam avaliar a quantidade de fótons que incidem sobre o dispositivo e que é conduzida efetivamente até as bordas. Essa é uma análise importante que pode ser realizada em estudos futuros, pois permite a avaliação da eficiência de concentração da luz e as perdas ópticas, o que é essencial para a completa caracterização e otimização da eficiência do sistema.

4.4 AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE

A estabilidade do CD310 foi avaliada em solução e na matriz polimérica de EVA. Para isso, a solução e o filme foram expostos a uma excitação contínua em 495 nm durante 60 minutos utilizando a fonte de luz do espectrômetro de fluorescência. Durante o período, foram coletados os valores de intensidade da emissão do material a cada 10 s no comprimento de onda de 592 nm para a suspensão em tolueno e 599 nm para o filme, sendo esses os comprimentos de onda onde ocorrem as emissões máximas do material. Os dados obtidos foram utilizados para gerar o gráfico da Figura 46.

Figura 46. Avaliação da estabilidade do CD310 suspenso em tolueno e em filme

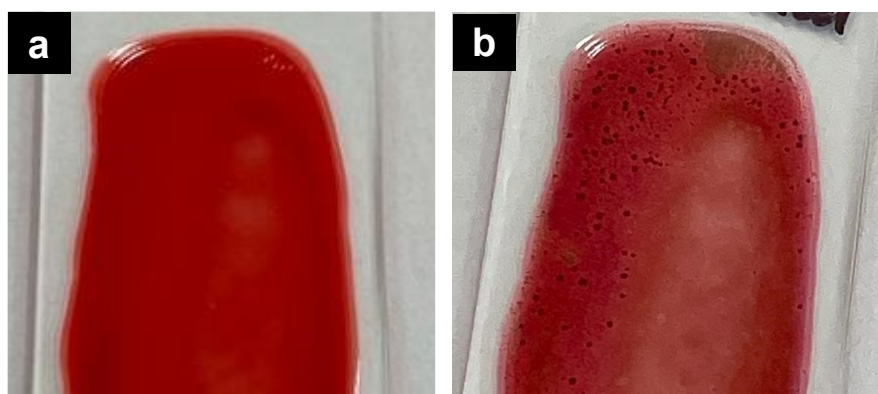


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

O material em solução não apresentou alterações significativas na emissão durante o intervalo da análise. Entretanto, a intensidade da emissão do CD310 disperso nos filmes de EVA passou por uma redução de quase 40%. O resultado obtido é consistente com o comportamento observado durante o teste de desempenho do CSL (Figura 42).

O motivo por trás dessa degradação ainda é desconhecido. Uma hipótese estaria relacionada à concentração de CD310 utilizada, que associada a algum grau de mobilidade das nanopartículas no filme, levaria à sua aglomeração no interior da matriz polimérica, reduzindo a emissão do material. A Figura 47 apresenta a imagem do filme de CD310 em EVA no dia do preparo e após 30 dias. O filme ficou exposto em condições ambientes sem proteção contra a luz. Na comparação, é possível perceber o escurecimento de algumas áreas do filme, associado à formação de alguns pontos bem escuros. Esses aglomerados seriam ocasionados pela possível auto-organização do CD310.

Figura 47. Imagens do filme de CD310: a) em EVA no dia do preparo e b) após 30 dias exposto à luz ambiente



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Os resultados apresentados e discutidos nessa seção são de caráter exploratório, levantando as possíveis causas que acarretam a degradação do material, as quais devem ser estudadas e comprovadas/refutadas em estudos futuros. Uma sugestão seria a avaliação da degradação de filmes de EVA contendo diferentes concentrações de CD310, objetivando otimizar a sua estabilidade e emissão de fluorescência, as quais possuem implicações diretas no desempenho do concentrador solar.

CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizada a síntese de nanomateriais fluorescentes baseados no 1,3,6-trinitropireno. As condições de síntese foram otimizadas de modo a obter um material com rendimento quântico relativo de 99,6%, o que representa um ganho de quase 5% em relação à condição inicial de síntese.

O material sintetizado na condição otimizada, denominado de CD310, dopado com Boro, foi caracterizado estruturalmente via FTIR, MEV-EDS e AFM. Os resultados obtidos com EDS confirmaram a presença de Boro na estrutura do material, e o FTIR indicou a presença de anéis aromáticos que são associados à fusão dos núcleos do TNP. A formação de uma estrutura composta majoritariamente por anéis aromáticos conjugados no nanomaterial o adequaria à denominação de Pontos Quânticos de Grafeno (PQGs), os quais são um dos tipos de Ponto Quântico de Carbono que se destacam pela sua estrutura planar e predominância de anéis aromáticos.

As caracterizações fotofísicas evidenciaram que o material possui comprimento de onda de máxima absorção em 495 nm e emissão de fluorescência em 592 nm, quando disperso em tolueno. O material também apresentou solvatocromismo, alterando o seu espectro de emissão com o aumento da polaridade, deslocando a emissão para comprimentos de onda mais longos. Essa alteração da emissão pode estar relacionada à capacidade de automontagem do material em solução, o que alteraria seu espectro. A capacidade de auto-organização, em condições específicas, favorece a aglomeração das partículas e induz a formação dos cristais observados na rota sintética otimizada.

O PQC obtido (CD310) foi utilizado para a construção de um Concentrador Solar Luminescente (CSL), que apresentou um PCE máximo de 0,39%. Porém, devido à degradação do material, o PCE reduziu com o passar do tempo, estabilizando em 0,06%. Infelizmente, devido à indisponibilidade do equipamento para obtenção dos parâmetros ópticos do CSL, não foi possível comparar o desempenho do dispositivo com outros da literatura. Entretanto, foi possível determinar que o CSL contendo o CD310 aumentou em 10 vezes a concentração da luz quando comparado ao CSL sem o fluoróforo (construído apenas com o polímero EVA).

O estudo da degradação foi realizado e demonstrou que o material apresenta boa estabilidade em solução, pois a emissão em tolueno permaneceu constante após excitação em 495 nm por 60 min. Porém, o ensaio realizado para o material em filme,

disperso em EVA indicou uma degradação de quase 40%. A degradação provavelmente está relacionada à alta concentração do CD310 no polímero e à aglomeração sofrida pelo material devido ao fenômeno da automontagem.

Por fim, conclui-se que os objetivos propostos para este trabalho foram alcançados, considerando que foram conduzidas as reações de síntese e otimização dos nanomateriais, sua caracterização estrutural, fotofísica e sua aplicação em um CSL, que foi testado sob condição real de radiação solar.

Em estudos futuros, pode-se obter os parâmetros ópticos e melhorar o acoplamento das células fotovoltaicas com o concentrador, de modo a reduzir as perdas de luz e possibilitar um aumento no PCE. Além disso, a proporção de CD310 no polímero pode ser otimizada, de modo a encontrar a concentração que resulta na menor degradação e maior PCE para o dispositivo. Também é possível explorar novas metodologias para a estabilização da degradação dos PQCs, com agentes antiaglomerantes.

REFERÊNCIAS

- BERA, Debasis *et al.* Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. **Materials** **2010**, Vol. 3, Pages 2260-2345, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 2260–2345, 2010. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/3/4/2260/htm>. Acesso em: 19 out. 2021.
- CAI, Kun Bin *et al.* Two-Dimensional Self-Assembly of Boric Acid-Functionalized Graphene Quantum Dots: Tunable and Superior Optical Properties for Efficient Eco-Friendly Luminescent Solar Concentrators. **ACS Nano**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 3994–4003, 2022.
- CASTELLETTO, Stefania; BORETTI, Alberto. Luminescence solar concentrators: A technology update. **Nano Energy**, [s. l.], v. 109, p. 108269, 2023.
- CHEN, Bin Bin *et al.* Fluorescent carbon dots functionalization. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 270, p. 165–190, 2019. Disponível em: Acesso em: 22 abr. 2023.
- DEBIJE, Michael G.; EVANS, Rachel C.; GRIFFINI, Gianmarco. **Laboratory protocols for measuring and reporting the performance of luminescent solar concentrators**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2021.
- DEBIJE, Michael G; RAJKUMAR, Vikram A. Direct versus indirect illumination of a prototype luminescent solar concentrator. [s. l.], 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.08.036>. Acesso em: 16 fev. 2024.
- DIVSAR, Faten. Introductory Chapter: Quantum Dots. *In*: QUANTUM DOTS - FUNDAMENTAL AND APPLICATIONS. [S. l.]: IntechOpen, 2020. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2021.
- GHOSH, Dibyendu *et al.* **Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.
- IRAVANI, Siavash; RAJENDER, ; VARMA, S. Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review. [s. l.], v. 18, p. 703–727, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00984-0>. Acesso em: 22 abr. 2023.
- KAUSAR, Ayesha. Epoxy and quantum dots-based nanocomposites: achievements and applications. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ymri20>. Acesso em: 29 abr. 2023.
- KUMAR, Pawan *et al.* **A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2022.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. [S. l.]: Springer, 2006.

LI, Jiurong *et al.* Boosting efficiency of luminescent solar concentrators using ultra-bright carbon dots with large Stokes shift †. **Nanoscale Horiz**, [s. l.], v. 8, p. 83, 2023. Disponível em: <https://doi.org/>. Acesso em: 15 fev. 2024.

LI, Hongbo *et al.* Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators. **Nature Energy**, [s. l.], v. 1, n. 12, 2016.

LIU, Zhenzhen *et al.* Blue, Yellow, and Red Carbon Dots from Aromatic Precursors for Light-Emitting Diodes. **Molecules**, [s. l.], v. 28, n. 7, 2023.

LIU, Xin *et al.* Color-tunable multilayered laminated luminescent solar concentrators based on colloidal quantum dots. **Nano Energy**, [s. l.], v. 111, 2023.

LIU, Xin *et al.* Eco-friendly quantum dots for liquid luminescent solar concentrators †. [s. l.], 2020. Disponível em: Acesso em: 19 fev. 2024.

LOPES, Luma Taciane. **Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir de ácido cítrico e da técnica hidrotermal**. 2020. Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2020.

LUCENA, P. R. de *et al.* Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, [s. l.], v. 50, n. 314, p. 138–144, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132004000200011&lng=pt&tlng=pt.

MACHADO, Filype Soares. **Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS**. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2010.

MEINARDI, Francesco *et al.* Large-area luminescent solar concentrators based on “Stokes-shift-engineered” nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix. **NATURE PHOTONICS** |, [s. l.], v. 8, 2014. Disponível em: www.nature.com/naturephotonics. Acesso em: 15 fev. 2024.

MOLAEI, Mohammad Jafar. The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review. **Solar Energy**, [s. l.], v. 196, p. 549–566, 2020. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2021.

MONTEIRO, Thyago Marques. **Pontos de carbono obtidos da para-fenilenodiamina como sensores químicos: avaliação para cromo (III) em suplemento alimentar**. 2019. 91 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba, [s. l.], 2019.

PORTAL SOLAR. **Passo a passo da fabricação do painel solar**. Disponível em: <https://www.portalsolar.com.br/passo-a-passo-da-fabricacao-do-painel-solar.html>. Acesso em 19 fev. 2024.

RANI, Umairah Abd *et al.* A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 278, p. 102124, 2020. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2021.

RASAL, Akash S. *et al.* Carbon Quantum Dots for Energy Applications: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, [s. l.], v. 4, n. 7, p. 6515–6541, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.1c01372>.

RESHMA, V. G.; MOHANAN, P. V. Quantum dots: Applications and safety consequences. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 205, p. 287–298, 2019. Disponível em: Acesso em: 19 out. 2021.

SANFELICE, Rafaela Cristina; PAVINATTO, Adriana; SOUZA CORRÊA, Daniel. **NANOTECNOLOGIA APLICADA A POLÍMEROS**. [S. l.: s. n.], 2022.

SANTOS, Calink I L *et al.* Síntese e caracterização de pontos quânticos ambientalmente amigáveis, um meio simples de exemplificar e explorar aspectos da nanociência e nanotecnologia em cursos de graduação. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 813–822, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170558>. Acesso em: 20 out. 2021.

SBQ SUL. Livro de resumos. *In*: 29. ed. Capão do Leão, RS: Sociedade Brasileira de Química, 2023. p. 229.

SONAI, Gabriela G. *et al.* Células solares sensibilizadas por corantes naturais: Um experimento introdutório sobre energia renovável para alunos de graduação. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 1357–1365, 2015.

TAN, Anzhong; YANG, Guanghui; WAN, Xuejuan. Ultra-high quantum yield nitrogen-doped carbon quantum dots and their versatile application in fluorescence sensing, bioimaging and anti-counterfeiting. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 253, p. 119583, 2021. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2021.

VAZ, Roberto *et al.* Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: Um experimento para introduzir nanociência na graduação. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 1366–1373, 2015.

WANG, Zifei *et al.* 53% Efficient Red Emissive Carbon Quantum Dots for High Color Rendering and Stable Warm White-Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 29, n. 37, p. 1–7, 2017.

WANG, Junyu *et al.* Quantum Dot-based Luminescent Solar Concentrators Fabricated through the Ultrasonic Spray-Coating Method. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, [s. l.], v. 14, p. 41013–41021, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c11205>. Acesso em: 30 abr. 2023.

WANG, Ru *et al.* Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], 2017. Disponível em: www.rsc.org/MaterialsA. Acesso em: 18 out. 2021.

WANG, Boyang; LU, Siyu. The light of carbon dots: From mechanism to applications. **Matter**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 110–149, 2022. Disponível em: Acesso em: 16 maio 2023.

WÜRTH, Christian *et al.* Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples. **Nature Protocols**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. 1535–1550, 2013.

ZHAN, Jing *et al.* A solvent-engineered molecule fusion strategy for rational synthesis of carbon quantum dots with multicolor bandgap fluorescence. **Carbon**, [s. l.], v. 130, p. 153–163, 2018.

ZHANG, Jin *et al.* A Simple Approach for Synthesizing of Fluorescent Carbon Quantum Dots from Tofu Wastewater. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], 2017. Disponível em: Acesso em: 22 abr. 2023.

ZHANG, Qing *et al.* Photoluminescence mechanism of carbon dots: triggering high-color-purity red fluorescence emission through edge amino protonation. [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27071-4>. Acesso em: 29 abr. 2023.

ZHAO, Haiguang; LIU, Guiju; HAN, Guangting. High-performance laminated luminescent solar concentrators based on colloidal carbon quantum dots. [s. l.], 2019. Disponível em: Acesso em: 28 fev. 2024.