



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ AMILTON FREIRE FREITAS JUNIOR

**DESENVOLVIMENTO DE MODELOS PARA
DESCRIÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CELULAS VOLTAÍCAS
SENSIBILIZADAS POR TRIFENILAMINAS**

***DEVELOPMENT OF MODELS FOR
DESCRIPTION OF THE EFFICIENCY OF VOLTAIC CELLS
SENSITIZED BY TRIPHENYLAMINE***

JOSÉ AMILTON FREIRE FREITAS JUNIOR





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MODELOS PARA DESCRIÇÃO
DA EFICIÊNCIA DE CELULAS VOLTAÍCAS
SENSIBILIZADAS POR TRIFENILAMINAS**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Raphael Araújo Daniel

***DEVELOPMENT OF MODELS FOR
DESCRIPTION OF THE EFFICIENCY OF VOLTAIC CELLS
SENSITIZED BY TRIPHENYLAMINE***

*Master dissertation presented to the
PostGraduate Program in Chemistry
of the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



FICHA CATALOGRÁFICA



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de José Amilton Freire Freitas Junior apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 26/01/2022.

Documento assinado digitalmente
gov.br NIVAN BEZERRA DA COSTA JUNIOR
Data: 05/04/2022 14:43:43-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Nivan Bezerra da Costa Junior
Departamento de Química - UFS

Documento assinado digitalmente
gov.br Tiago Branquinho Oliveira
Data: 05/04/2022 15:02:38-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Tiago Branquinho Oliveira
Departamento de Farmácia - UFS

Prof.ª Dr.ª Ledjane Silva Barreto
Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais

SÃO CRISTÓVÃO - SE

Janeiro, 2022

RESUMO

O consumo de energia elétrica tem crescido no mundo cerca de 2,2% acima da média nos últimos anos, sendo os combustíveis fósseis uma das principais fontes, com isto cresce simultaneamente a preocupação com o aquecimento global. Dentre as novas formas de produzir energia de maneira mais limpa, o uso de painéis solares tem grande destaque, porém os painéis tradicionais têm um custo elevado, impossibilitando sua produção em massa. Células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), têm se constituído como uma alternativa viável e inquietações ambientais motivam a busca por sensibilizadores livres de metais. Porém, os DSSC livres de metais apresentam um rendimento moderado na conversão de energia solar em energia elétrica. Vários trabalhos buscaram sensibilizadores mais eficientes, modificando o doador, o receptor de elétrons ou a ponte π . Há dados suficientes na literatura para auxiliar no entendimento da relação entre as propriedades moleculares dos sensibilizadores com a eficiência da conversão de energia da DSSC. Neste contexto, o presente trabalho aplicou métodos estatísticos para relacionar descritores moleculares com o rendimento quântico da célula. Os descritores moleculares foram calculados usando métodos de estrutura eletrônica tanto no estado fundamental como no estado excitado. Métodos clássicos também foram utilizados para a obtenção de descritores clássicos. O conjunto de sensibilizadores foi dividido aleatoriamente em dois conjuntos: o de treinamento com 50 corantes e o de teste com 25 corantes, onde a escolha foi feita de forma aleatória de cada após realizar o agrupamento hierárquico e usando a técnica de Stepwise e PLS desenvolvemos 4 modelos. O conjunto de treinamento foi inicialmente usado para determinar o modelo e o conjunto de teste foi usado para avaliar os modelos. Após a escolha dos 4 modelos, eles foram validados, usando um outro conjunto de 24 corantes diferentes. Sendo os modelos encontrados e validados a última etapa é usar o modelo desenvolvido para propor novos sensibilizadores com maiores rendimentos quânticos na eficiência fotovoltaica.

Palavras-chave: QSPR, Célula solar, Corantes orgânicos, DSSCs, Descritores moleculares, modelos estatísticos.

ABSTRACT

The consumption of electric energy in the world has grown about 2.2% above the average in recent years, with fossil fuels being one of the main sources, with this simultaneously growing concern about global warming. Among the new ways to produce energy in a cleaner way, the use of solar panels has great prominence, but traditional panels have a high cost, making their mass production impossible. Dye-sensitized solar cells (DSSC) have become a viable alternative and environmental concerns motivate the search for metal-free sensitizers. However, metal-free DSSCs have a moderate efficiency in converting solar energy into electrical energy. Several works sought more efficient sensitizers, modifying the donor, electron acceptor or π bridge. There are enough data in the literature to help understand the relationship between the molecular properties of sensitizers and the energy conversion efficiency of DSSC. In this context, the present work applied statistical methods to relate molecular descriptors with cell quantum yield. Molecular descriptors were calculated using electronic structure methods both in the ground state and in the excited state. Classical methods were also used to obtain classical descriptors. The set of sensitizers was randomly divided into two sets: the training set with 50 dyes and the test set with 25 dyes, where the choice was made randomly for each after performing the hierarchical grouping and using the Stepwise and PLS technique we developed 4 models. The training set was initially used to determine the model and the test set was used to evaluate the models. After choosing the 4 models, they were validated, using another set of 24 different dyes. Since the models were found and validated, the last step is to use the model developed to propose new sensitizers with higher quantum yields in photovoltaic efficiency.

Keywords: QSPR, Solar cell, Organic dyes, DSSCs, Molecular descriptors, statistical models.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Corantes Orgânicos	4
1.1.1	Uso de ferramentas computacionais	7
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos.....	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1	Conjunto de dados:	15
3.2	Preparação das estruturas e otimização de geometria	15
3.3	Cálculo dos descritores	16
3.4	Tratamento dos dados:	17
3.5	Divisão do conjunto de dados:	19
3.6	Desenvolvimento dos modelos e análise dos dados:.....	20
3.7	Validação dos Modelos:	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	Análise das propriedades dos corantes	23
4.1.1	Análise e processamento dos dados	26
5	CONCLUSÕES.....	43
6	PERSPECTIVAS DO TRABALHO.....	44
7	REFERÊNCIAS.....	45
8	ANEXOS (MATERIAL REPRODUZIDO DE REFERÊNCIA)	53
9	APÊNDICES (MATERIAL AUTORA).....	100

*Dedico esse trabalho a todas as pessoas que
tiveram suas vidas interrompidas durante a
pandemia do COVID-19.*

“A natureza usa a energia Solar a milhares de anos, e bem usada, só a raça humana ainda não conseguiu, usar em toda sua possibilidade”

(Cello Vieira)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente queria agradecer a Deus pela oportunidade de estar vivo e com saúde no meio de todo esse caos, ao professor Nivan Bezerra da Costa Junior pela orientação, apoio na elaboração deste trabalho e pelo espaço de trabalho disponibilizado, ao Pople Laboratório em nome dos professores Ricardo Oliveira Freire e José Diogo de Lisboa Dutra, pela estrutura disponibilizada, a Universidade Federal de Sergipe e ao Programa de Pós Graduação em Química por todo suporte, a CAPES pelo apoio financeiro a pesquisa e desenvolvimento desse trabalho, ao professor Carlos Raphael Araújo Daniel, pelo apoio neste trabalho na parte de estatística. Também queria agradecer a minha esposa, meu filho, meus pais, irmãos e amigos por me ajudarem durante esta fase na minha vida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- DSSC – Células solares sensibilizadas por corante (do inglês “*Dye sensitized solar cell*”)
- TCO – Óxido condutor transparente (do inglês “*Transparent Conductive Oxides*”)
- PCE – Eficiência fotovoltaica (do inglês “*Photovoltaic conversion efficiency*”)
- QSPR – Relações Quantitativas de Propriedade Estrutura (do inglês, “*Quantitative structure property relationships*”)
- HOMO – Orbital molecular ocupado mais alta energia (do inglês “*Highest occupied molecular orbital*”)
- LUMO – Orbital molecular não ocupado mais baixa energia (do inglês “*Lowest unoccupied molecular orbital*”)
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, “*Density Functional Theory*”)
- TD-DFT – Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
- VIF – Fator de Inflação de Variância (do inglês, “*Variance Inflation Factor*”)
- PCA – Análise de Componentes Principais (do inglês, “*Principal Component Analysis*”)
- PLS – Mínimos Quadrados Parciais (do inglês “*Partial Least Squares*”)
- RMSE – Raiz quadrada do erro-médio (do inglês “*Root-Mean-Square Error*”)

1 INTRODUÇÃO

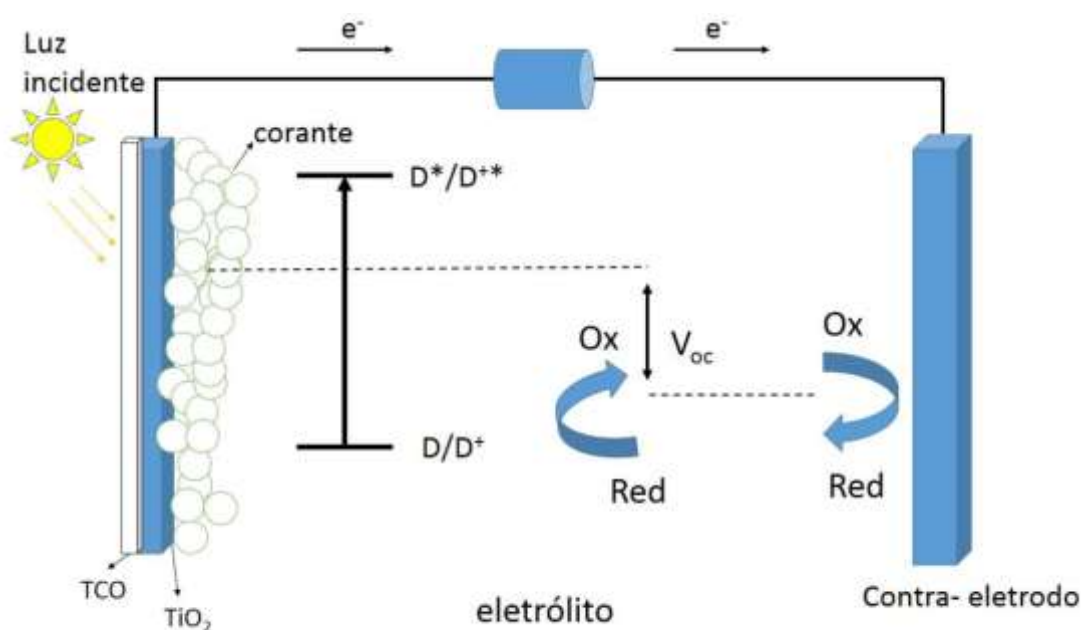
A fonte principal de energia no mundo são os combustíveis fósseis, sendo que no início do século XXI 80% da energia do mundo era proveniente dessa fonte, que está esgotando gradualmente, é responsável pelo efeito estufa e também afeta a qualidade do ar. Com o crescimento corrente da economia global, a demanda por combustíveis fósseis cresce cada vez mais rápido, agravando as condições do meio-ambiente. Uma análise do cenário energético para 2050 planeja um aumento de até 300% do consumo mundial de energia [1], assim, segundo as políticas públicas de prioridades de acordo com a PORTARIA Nº 1.122, DE 19 DE MARÇO DE 2020 do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, que estabelece uma prioridade nas pesquisas voltadas no desenvolvimento para vida sustentável, contemplada na área de Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável no setor de Energia Renovável [2], a alternativa é buscar fontes de energias limpas, como a energia solar, já que ela desperta um interesse em especial por partes dos pesquisadores no mundo, devido ao seu grande potencial, pois estima-se que 90 minutos de irradiação solar pode suprir as necessidades energéticas do planeta por um ano [3].

Os dispositivos solares atualmente disponíveis no comércio são baseados em semicondutores inorgânicos de silício, cuja eficiência teórica é de 30% [4], sendo que nas células solares existentes já foi obtido na prática uma eficiência de 25%[5]. Portanto, é fundamental a busca por células solares que possam chegar a limites superiores, com uma manufatura mais simples e barata, a fim de aumentar a sua competitividade no mercado de geração de energia elétrica. Sendo assim, as células solares orgânicas surgem como uma alternativa promissora e economicamente viável para o setor de energia fotovoltaica.

Nesse contexto, células solares sensibilizadas por corantes (DSSC, do inglês "*Dye sensitized solar cell*") vêm despertando bastante atenção [6]. O dispositivo DSSC é constituído basicamente por três partes: um fotoanodo, um contra eletrodo e um eletrólito líquido. No fotoanodo ocorre a deposição de um filme de metal semicondutor mesoporoso e este é sensibilizado por um corante. O princípio básico de funcionamento ocorre da seguinte forma: o corante absorve a luz solar e os elétrons são transferidos para o estado excitado, em seguida

eles são injetados na banda de condução do filme de um óxido metálico, no caso da Figura 1, o TiO_2 . Por difusão, os elétrons fluem para o óxido condutor transparente (TCO do inglês “Transparent Conductive Oxides”). Posteriormente, os elétrons seguem em direção ao contra eletrodo. As moléculas oxidadas do corante são regeneradas através de sua redução pelo eletrólito formado pelo par iodeto (I^-/I^{3-}). Por fim, o par de eletrólitos são regenerados recebendo elétrons do contra eletrodo, fechando o ciclo de conversão de energia no DSSC.

Figura 1 - Imagem do funcionamento de uma DSSC



Fonte: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/190781>[7]

A otimização do dispositivo pode ocorrer via modificações no par redox contido no eletrólito, por exemplo a substituição do par I^-/I^{3-} pelo par **Co(III)/Co(II)**, ou pela modificação do semiconductor semicristalino através da substituição da nanoestrutura de TiO_2 por uma de ZnO . É possível também modificar o corante fotossensibilizador. O número de corantes usados, até o momento, é enorme e vai desde complexos piridínicos de Ru(II) e porfirinas metálicas a complexos orgânicos do tipo $\text{D}-\pi-\text{A}$ livres de metais, onde D é o doador, π é um espaçador tal como um polieno e A é o aceitador de elétrons. Os fotossensibilizadores $\text{D}-\pi-\text{A}$ livres de metais, têm como doadores trifetilaminas, fenoltriazinas, índole, dentre outras. Ácidos carboxílicos e o ácido cianoacrílico são exemplos de aceitadores de elétrons mais utilizados.

Desde 2003, muitos esforços foram dedicados para a síntese e investigação de materiais para DSSCs. Hara e colaboradores sintetizaram um corante de cumarina com uma eficiência de conversão de energia de 6,5% sob iluminação contínua, usando esta molécula em filmes transparentes de TiO₂ [8][9]. Zhuoyin e colaboradores desenvolveram corantes com eficiência de conversão energética no valor de 5,98% [10]. Ana Lucia Pinto e colaboradores mostraram que as piranantocianinas presentes nos vinhos tintos possuíam um grande potencial como fotossensibilizador, apresentando uma eficiência de 2,55% [11]. Os esforços na síntese de sensibilizadores para DSSCs podem ser agrupados em duas áreas amplas: i) complexos de metais inorgânicos, como o complexo de rutênio (II) e ii) corantes orgânicos livres de metal (D-A)[12]. A primeira classe contém compostos caros, os quais requerem uma síntese cuidadosa e as etapas de purificação são complicadas. Por outro lado, a segunda classe pode ser preparada de forma barata seguindo estratégias do projeto estabelecido. As principais vantagens desses corantes isentos de metais são suas propriedades de absorção eletroquímicas[13], além do baixo custo de produção por não possuir metais raros, que também possui uma menor preocupação em relação à toxicidade e poluição ambiental. Porém o tempo do estado excitado é menor que os complexos metálicos e sua tendência a formar agregados moleculares que podem diminuir a sua estabilidade [12] [14] [15].

Um grande desafio é aumentar a faixa de absorção dos corantes para que os fótons de menor energia possam ser absorvidos e assim, aumentar a eficiência gerada pelas células. Na primeira década do século XXI, os DSSCs de última geração eram complexos de rutênio (II) polipiridil como material ativo, com uma eficiência geral de conversão de energia aproximando-se de 11% sob iluminação padrão [16]. Em 2014, um DSSC com um corante sensibilizador à base de Zn-porfirina, usando o par redox **Co(III)/Co(II)** no eletrólito, apresentou uma eficiência de 13% [17]. Mas, apenas recentemente foi encontrado um corante livre de metais com eficiência de 13,6%, maior que as dos corantes com metais, o ZL003, à base de triazotrueno [18].

O desempenho dos DSSCs, em termos da eficiência fotovoltaica (PCE), é dado pela seguinte equação:

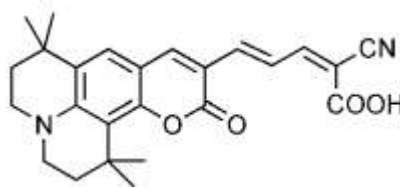
$$PCE(\%) = \frac{J_{sc}.FF.V_{oc}}{P_{inc}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

a qual depende de vários parâmetros fotovoltaicos, J_{sc} é a densidade de corrente de curto-circuito, V_{oc} é a tensão de circuito aberto, FF é o fator de preenchimento e P_{inc} é a irradiância da luz monocromática que incide na célula. O parâmetro PCE quantifica o desempenho geral da célula solar e os três parâmetros do numerador quando acrescidos contribuem para o aumento do desempenho da célula solar. Assim, é comum modificar o corante com a expectativa de aumentar um dos parâmetros do numerador. Mas, não é tão simples assim, pois em determinado momento uma modificação que aumenta a V_{oc} pode levar a uma diminuição de J_{sc} e, como consequência, o efeito em PCE é incerto.

1.1 Corantes Orgânicos

Os corantes orgânicos são classificados em naturais e sintéticos. O natural é aquele obtido de fonte vegetal ou, eventualmente, de animal, e foi isolado com o emprego de um processo tecnológico. Já o sintético é aquele obtido por síntese orgânica. Na Figura 2 temos um exemplo da estrutura de um corante orgânico.

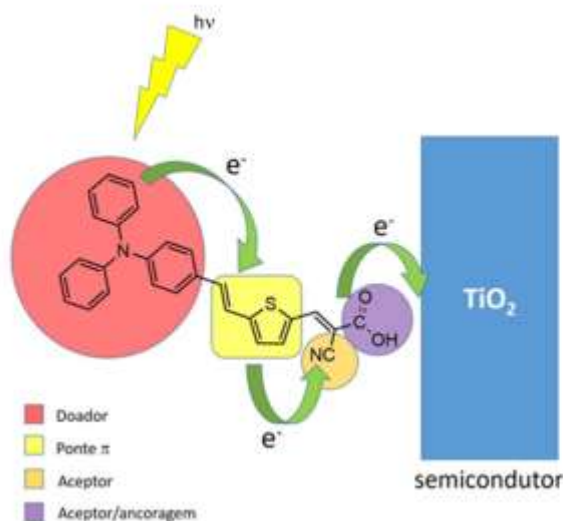
Figura 2 – Exemplo de estrutura de um corante de Cumarina



Fonte: Mishra (2009)[12].

Os grupos presentes nos corantes do tipo D- π -A estão divididos em doador, ponte e aceitador como podemos observar na figura 3.

Figura 3 – Esquema de identificação dos grupos dos corantes orgânicos

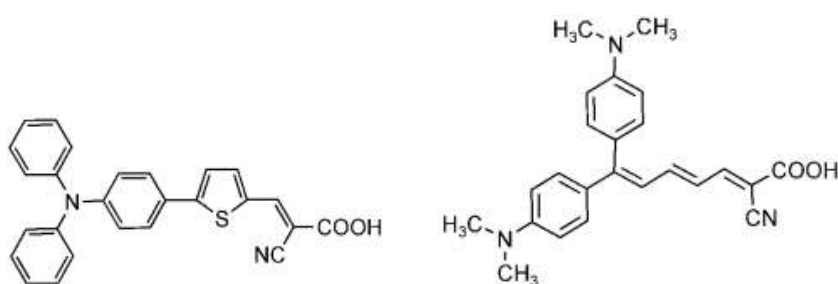


Fonte: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/190781>[7]

Os corantes orgânicos podem ser divididos em algumas classes como hemicianina, merocianina, trifetilamina, cianina, dentre outros sendo que sua estrutura básica D- π -A se mantém como podemos ver na Figura 4. Os grupos de corantes mostrados da figura 4 podem ser considerados sensibilizadores promissores para DSSCs, pois sua absorção na região do infravermelho é intensa. Alguns desses corantes têm uma forte tendência a se auto associar em solução ou na interface sólido-líquido devido às elevadas forças intermoleculares de van der Waals entre as moléculas [19]. No entanto, esses corantes mostraram-se com eficiências bastante moderadas na conversão de energia em células solares por causa da formação de agregados por adsorção na superfície de TiO_2 . Além disso, a fotoisomerização cis-trans é uma das principais vias de decomposição desses corantes [20].

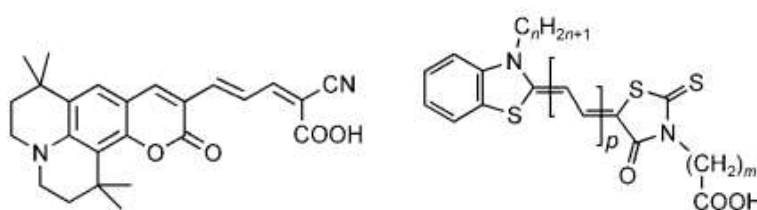
A montagem das estruturas destas partes tem sido alvo de muitos estudos, onde alguns incluem até um doador adicional, ou um aceitador entre o doador e a ponte π (D-A- π -A), entre outras alternativas que tem mostrado resultados significativos na eficiência de conversão [21] [22].

Figura 4 – Exemplo de classes de corantes



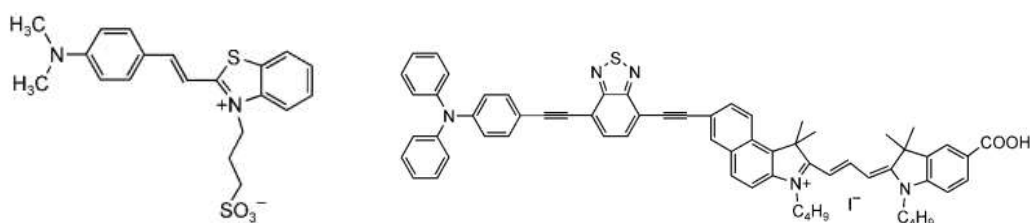
Trifenilamina

Dialquilaminofenil



Cumarina

Merocianina



Hemocianina

Cianina

Fonte: Mishra (2009)[12].

Apesar da alta capacidade de absorção de corantes orgânicos, as eficiências de conversão de luz em eletricidade de alguns corantes são bastante modestas em comparação com os complexos de rutênio (II) polipiridil por causa da absorção relativamente estreita na região visível. Uma estratégia para obter absorção que se estenda por toda a região do visível e infravermelho próximo é usar uma combinação de corantes que se complementem em suas propriedades de absorção e não interfiram com as propriedades de sensibilização de outros corantes [21].

Um corante de estrutura simples à base de trifenilamina rendeu uma excelente eficiência de 9,1% [23]. Uma alta densidade de corrente de curto-circuito de 18,1 mA·cm⁻². Este valor foi maior do que o esperado em razão da resposta espectral de aproximadamente 80% na região estreita entre 400 e 500 nm. Quando o grupo fenilenevinileno foi substituído por um grupo tienilenevinileno, ou por bitiofeno, os valores de J_{sc} e V_{oc} levaram a uma redução na eficiência da célula [24].

Células solares sensibilizadas por um corante à base de trifenilamina ancorada no óxido pelo grupo carboxila co-fotossensibilizado por um segundo corante ancorado por um grupo alcóxissilila exibiram uma eficiência de 14,7% quando o par redox utilizado foi um complexo de cobalto. Sendo, em 2015, a maior eficiência de conversão da luz para corrente elétrica[25].

Sensibilizadores orgânicos ramificados com grupos trifenilamina como doadores foram testados em DSSCs. A maior eficiência de um deles (7,2%) demonstra a influência benéfica dos grupos alcóxi na fotocorrente [26].

Segundo Gratzel, uma eficiência em conversão de energia acima de 15% seria bem vista para a viabilidade de produção, pois assim poderia ser competitiva com as células solares já existentes no mercado [17].

Visto que os corantes do tipo trifenilamina demonstram uma grande tendência de aumentar a eficiência das DSSCs, essa classe foi escolhida para os testes.

1.1.1 Uso de ferramentas computacionais

A busca por corantes ótimos na conversão de fótons em eletricidade é feita usando diferentes metodologias, no geral, os estudos procuram corantes que apresentem alta absortividade molar. O custo experimental é caro e demorado. Entendemos que os métodos computacionais surgem como uma ferramenta importante para uma busca mais racional, tendo como consequência diminuição no custo.

Métodos *in silico* são uma metodologia bem estabelecida para a previsão de propriedades químicas. O método QSPR (do inglês, Quantitative Structure Property Relationships ou Relações Quantitativas de Propriedade Estrutura) é

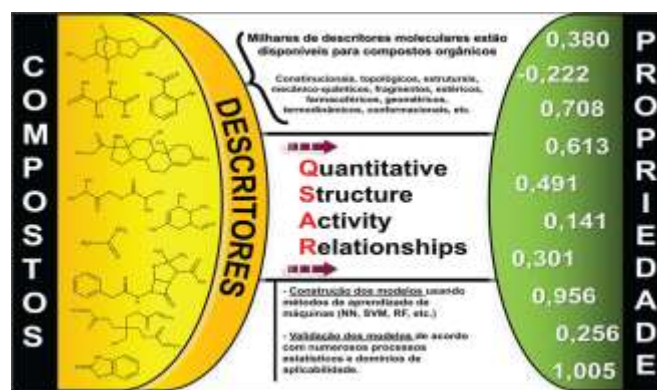
uma importante ferramenta computacional, com diversas aplicações, que pode prever propriedades de novas estruturas, desde que o método seja robusto e validado. Quando o método é aplicado para avaliar as propriedades de eficiência energética dos compostos, algumas orientações para a síntese de corantes sensibilizadores mais eficientes no futuro são fornecidas [27].

Diferentes métricas estatísticas são empregadas para garantir a adequação dos modelos. Metodologias interna e externa também são empregadas para a validação dos modelos [28]. Através de diferentes abordagens computacionais, podemos explorar o potencial de aplicação de um modelo para estudar fotossensibilizadores para células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) [29].

Essa abordagem tem a vantagem de exigir apenas o conhecimento de estrutura química e, após a construção do modelo não há dependência com outras propriedades experimentais. Uma vez estabelecida uma correlação, ela pode ser aplicável para a previsão da propriedade de sensibilizadores inéditos. Assim, a abordagem QSPR pode acelerar o processo de desenvolvimento de novas moléculas e materiais com as propriedades desejadas [30].

O modelo QSPR/QSAR é uma equação matemática que relaciona a estrutura química com a propriedade biológica. A abordagem de QSAR consiste na aplicação de vários métodos estatísticos de análise de dados para desenvolver modelos que possam prever satisfatoriamente determinada propriedade biológica de compostos baseados em sua estrutura química. Para se estabelecer essa relação, é necessário o cálculo de descritores moleculares e que a atividade biológica/propriedade tenha sido definida experimentalmente como mostra a figura 5 [31].

Figura 5 – Ilustração da abordagem QSPR/QSAR



Fonte: <https://www.scielo.br/j/qn/a/K6fzXSJWRGLmqzkbfbBsqrj/?lang=pt>[31]

Um descritor molecular é o resultado final de um procedimento matemático e lógico que codifica informação química em um número útil, o qual consiste em uma representação simbólica de uma molécula, ou é o resultado de algum experimento padronizado [30]. Os descritores são muito importantes para a previsão dos resultados dos experimentos. Por exemplo Li e colaboradores desenvolveram modelos QSPR usando descritores quânticos que previram com sucesso o PCE de 354 corantes orgânicos, sendo uma ferramenta valiosa para poder projetar corantes com maiores valores de eficiência fotovoltaica [32].

Os descritores são bastante importantes, pois auxiliam na previsão das propriedades. Ao analisar dados de descritores como os que estão na Tabela 1, podemos dizer qual a contribuição de cada descritor para a compreensão das propriedades e como ele pode ser usado na geração de um modelo matemático de regressão para a previsão de uma determinada propriedade de outras moléculas.

Tabela 1 – Exemplos de descritores

Corante	PCE (%)	nF	Energia Homo (EV)	naAromAtom	nsssCH	minHAvin	Energia Lumo (EV)	JGI8
Dye01	4,3	0	-8,072	24	0	0,64781	-1,346	0,006681
Dye02	5,3	0	-7,91	33	0	0,546633	-1,594	0,009384
Dye03	2,83	0	-7,851	35	0	0,650821	-1,567	0,007614
Dye04	3,38	0	-8,219	35	0	0,658708	-1,478	0,007023
Dye05	3	0	-7,909	29	0	0,674386	-1,412	0,007934
Dye06	2,13	0	-7,885	40	0	0,687541	-1,574	0,007928
Dye07	1,58	0	-7,658	51	0	0,682679	-1,76	0,007826
Dye08	7,6	0	-7,829	28	2	0,520872	-1,661	0,009257

Onde temos o descritor de contagem de átomos nF que indica a quantidade de átomos de Fluor no corante, Energia Homo, naAromAtom que é um descritor de contagem da quantidade de átomos aromáticos na molécula, o descritor de contagem de átomos do tipo NsssCH indicando o número de átomos do tipo sssCH que seria os grupos CH com mais 3 ligações simples, o estado eletrotopológico do átomo tipo minHAvin, Energia Lumo e o descritor de carga topológica JGI8.

Com o auxílio dos descritores, podemos analisar os parâmetros que podem alterar de forma significativa a eficiência das DSSCs e assim desenvolver um modelo matemático, usando essas variáveis. Os modelos a serem desenvolvidos devem auxiliar na previsão e triagem de conjuntos de dados contendo corantes novos e não testados, bem como fornecer critérios de escolha das classes químicas individuais. Contudo, para tanto, cada modelo precisa explorar os fragmentos estruturais e os pré-requisitos moleculares para corantes eficientes em DSSCs [33].

1.2 Revisão de literatura

Podemos ver que alguns pesquisadores já obtiveram resultados práticos de PCE, pesquisando sobre vários corantes de classes diferentes, além de usar processos de modelagem computacional para auxiliar nos resultados.

É muito importante perceber que as modificações e testes nos auxiliam a entender melhor as modificações e os avanços das pesquisas com classes de corantes diferentes e como podemos tentar propor as melhoras no processo de eficiência na conversão fotovoltaica.

Tian e colaboradores descobriram que um corante hemicianina à base de D – π – A gerou um alto valor de J_{sc} de 13,8 mA $\cdot$ cm $^{-2}$, porém a eficiência da célula foi de apenas 2,1% por causa de seu baixo valor de V_{oc} de 0,36 V e FF de 0,41 [34].

Arakawa e colaboradores estudaram uma série de benzotiazol merocianinas com diferentes comprimentos de cadeia de alquil. Eles verificaram que a

260 eficiência de conversão e o valor de PCE aumentaram com o aumento da cadeia
261 lateral do grupo alquil ligado ao anel benzotiazol e com um número decrescente
262 de unidades de metileno entre o grupo de ácido carboxílico e o corante cromóforo
263 [35].

264 Ao estudar compostos da classe X, Zhuoyin e colaboradores conseguiram
265 uma eficiência de conversão de 5,98% em DSSCs [10]. Sébastien Gauthier e
266 colaboradores também mostraram o impacto dos substituintes no grupo
267 piranilideno e do número de grupos de ancoragem (aceitador) de corantes nos
268 desempenhos dos sensibilizadores em células fotovoltaicas. Eles descobriram
269 que a presença do substituinte t-butil no grupo piranilideno resultou em melhores
270 desempenhos fotovoltaicos do que o fenil ou o tienil que foram usados. A porção
271 t-butil impõe carga e conformação específicas do corante na superfície do TiO_2 ,
272 o que impede a recombinação da carga interfacial, impactando
273 significativamente a estrutura e organização do corante na superfície do TiO_2
274 [36].

275 Ana Lucia Pinto e colaboradores mostraram que as piranantocianinas
276 presentes nos vinhos tintos exibiram um grande potencial como
277 fotossensibilizador em DSSCs. O impacto da extensão dos elétrons π através
278 da inserção de ligações $\text{C}=\text{C}$ entre o grupo pirano e o grupo dimetilamino levou
279 a uma eficiência global de 2,55%. Esta eficiência representa uma melhoria de
280 157% frente a eficiência que se observa quando os grupos metóxi e hidróxi do
281 corante não são substituídos. Dessa forma, nota-se a importância de estudar
282 doadores derivados da dialquilamina para aplicações em DSSC de
283 piranantocianina e corantes à base de pirano-flavílio [11].

284 Recentemente, Xinxin Wang e colaboradores mostraram um novo
285 sensibilizador para 2,6-difenil-4H-piranilideno com grupos de ancoragem para
286 aplicação em DSSCs. Eles observaram que este sensibilizador é um candidato
287 adequado para melhorar a eficiência da DSSC [37].

288 Yongxin Xu e colaboradores projetaram alguns corantes através da
289 introdução de aceitadores heterocíclicos auxiliares com heteroátomos de
290 diferentes propriedades, estudando as suas características optoeletrônicas.
291 Além disso, a análise dos parâmetros que afetam a corrente de curto-circuito

(J_{SC}), mostrou excelente melhora na densidade máxima de corrente de curto-circuito ($J_{max SC}$) [38].

Kaiwen Zeng e colaboradores mostraram que a porfirina é uma plataforma versátil para o desenvolvimento de sensibilizadores de alto desempenho. A eficiência do composto nos processos de separação de carga e injeção eletrônica foi reconhecida como sendo de alta eficiência. Além do mais, as porfirinas fundidas e hidroporfirinas são outros dois tipos de derivados de porfirina que apresentam excelentes perfis de absorção, cujos potenciais são cada vez mais explorados [39].

Os corantes a base de trifenilamina também mostram um ótimo potencial para o uso nas DSSCs e foram investigados por vários pesquisadores e reportados na literatura, despertando bastante interesse para o seu uso.

Liang e colaboradores sintetizaram 4 corantes da categoria trifenilamina com o ácido rodanina-3-acético assumindo o papel da unidade básica acceptor de elétrons. Esses corantes mostraram grande potencial como sensibilizadores nas DSSCs, onde a introdução do grupo $CH_2=CH-$ na unidade doadora de elétrons aumentou a densidade eletrônica do doador, que em grande parte resultou em melhor desempenho fotovoltaico [40].

Wu e colaboradores pesquisaram sobre um corante orgânico à base de trifenilamina com um grupo acrílico projetado para inserir nanopartículas de TiO_2 para auxiliar na capacidade de conversão dos fótons em eletricidade, que foram benéficos para melhorar a transferência de fotocorrente em que alta detecção de sensibilidade e boa seletividade foram obtidas, e a interferências de aminoácidos e espécies biologicamente relevantes e redutoras foram evitadas [41].

Kitamura e colaboradores investigaram em 2004 vários corantes trifenilamina que demonstraram fortes eficiências de conversão nas DSSCs [42].

Chen e colaboradores sintetizaram corantes unindo o grupo etinil com trifenilamina e 4-metoxifenil que favoreceu uma redução nos ângulos diedros entre difenilamina e o benzeno que melhorou a característica coplanar entre o espaçador π e doador e, por sua vez, também a eficiência das DSSCs [43].

Três corantes sensibilizadores com o grupo trifenilamina e diferentes configurações da ponte π contendo diferentes derivados de quinoxalina foram sintetizados por Ma e colaboradores, onde um deles obteve uma eficiência de 8,2% [44].

Joseph e colaboradores relataram a síntese de corantes trifenilamina, onde o seu desempenho de PCE no eletrólito I^3^-/I^- foi de 5,07%, onde o nível HOMO estava situado em uma região de energia muito mais alta e próxima da banda de TiO_2 , que restringiu tanto a aceitação de elétrons e transferência de elétrons, para TiO_2 , afetando V_{OC} e resultando em um valor PCE abaixo do esperado [45].

Wang e colaboradores sintetizaram 3 corantes e estudaram sua capacidade de contribuição para o PCE e verificaram que a adição da classe fenotiazina aumentou a capacidade de doação eletrônica aumentando assim o nível HOMO e diminuindo o gap de energia, essa transição foi refletida no espectro de absorção [46].

Três corantes trifenilamina com base em Dítieno[3,2-b:2',3'-d]pirrol foram relatados por Jia e colaboradores, onde foi mostrado um valor de PCE de 6,50%, 7,09% e 7,87% [47].

Eiamprasert e colaboradores relataram 4 novos sensibilizadores trifenilamina, tendo doador fenotiazina e ácido cianoacrílico como grupo de ancoragem, o que resultou em uma eficiência de 7.06% [48].

Nos últimos anos, os métodos computacionais de baixo custo como o QSPR tem sido uma ferramenta bastante usada em projetos de corantes para DSSCs [33].

Zhang e colaboradores motivados pelo desejo de usar modelagem teórica moderna e desenvolvimento de hardware e infraestruturas para design e triagem eficientes de corantes em DSSCs apresentaram um conjunto de parâmetros semi-empíricos e cálculos de estrutura eletrônica para previsões do desempenho das DSSCs. [49].

Vários modelos QSPR foram explorados anteriormente para o projeto de sistemas de células solares [50] e propuseram "corantes de chumbo" potencialmente eficientes usando o método QSPR, sendo óbvio que os modelos

não só fazem previsão do PCE como também, exploram as características físico-químicas que são responsáveis pelo seu valor e assim são empregados em projetos futuros como dito por Krishna e colaboradores em 2020 [33].

Visto que o método QSPR é uma ótima ferramenta que auxilia o desenvolvimento dos corantes e a previsão de propriedades, é fundamental sempre buscar estratégias que possam ajudar na previsão das propriedades e assim estimar alterações de parâmetros que aumentem a eficiência fotovoltaica da célula. Assim o trabalho buscou estudar os parâmetros que podem aumentar o PCE de um corante e propor um modelo que relacione esses parâmetros, para assim propor síntese ou teste de corantes com essas características.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um modelo estatístico baseado nas propriedades de corantes orgânicos do tipo trifenilaminas para prever e ajudar na otimização de sensibilização de células fotovoltaicas, visando a conversão de energia solar em energia elétrica por um processo economicamente viável e acessível.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar de um banco de dados de estruturas de corantes orgânicos preexistente, corantes tipo trifenilaminas para o estudo. Um dos pré-requisitos é que a medição de parâmetros de DSSCs tenha sido feita em condições similares (eficiência fotovoltaica, tensão de circuito aberta, dentre outros parâmetros da célula);
- Calcular propriedades eletrônicas e descritores moleculares para os diferentes corantes orgânicos escolhidos;
- Usar técnicas de seleção de variáveis para reduzir consideravelmente o número de variáveis independentes a fim de obter modelos QSPR a partir de regressões lineares. Sendo esses simples, robusto e confiável;

- Compreender como os descritores selecionados afetam a eficiência quântica de conversão de fótons em eletricidade, criando dois grupos de teste e treinamento analisando as previsões de cada modelo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

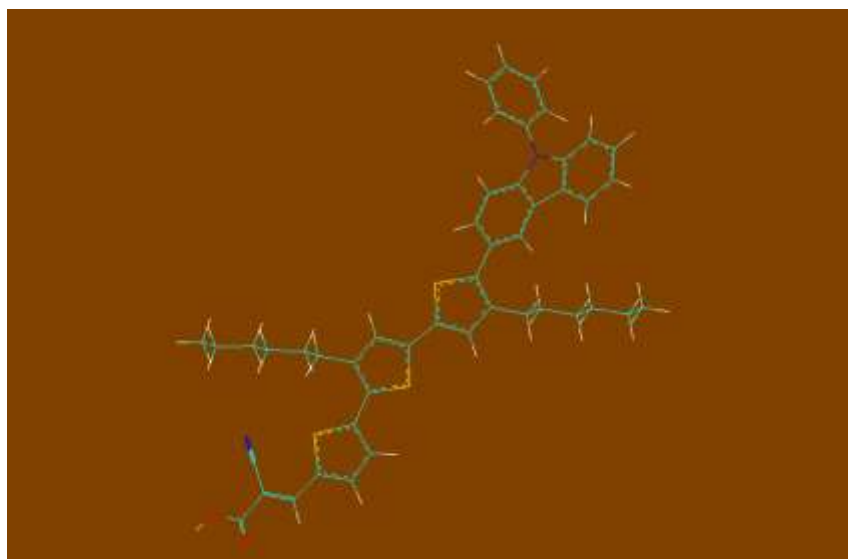
3.1 Conjunto de dados:

O conjunto de dados foi constituído de 75 corantes orgânicos, onde selecionamos as estruturas que tenham todos os átomos parametrizados para o método semiempírico AM1, além de possuírem os valões de PCE, J_{SC} , V_{oc} e FF determinados experimentalmente, sendo eles testados como sensibilizadores de um filme de TiO_2 e eletrólito líquido em células solares. Estes compostos apresentam valores experimentais de PCE disponibilizados na literatura, através do banco de dados Dye Sensitized Solar Cell Database (DSSCDB) (<https://www.dyedb.com/>) [16] [9].

3.2 Preparação das estruturas e otimização de geometria

As estruturas foram desenhadas usando o programa HyperChem [35], na Figura 6 temos a tela do programa com uma estrutura desenhada e as otimizações de geometria, que tem como objetivo determinar parâmetros geométricos e ângulos de ligação que estejam próximos aos valores determinados experimentalmente e o cálculo dos estados excitados em fase gasosa foram feitos usando o pacote MOPAC2016[36] através do semiempírico AM1. Nos cálculos dos estados excitados, a janela de excitação padrão do método foi usada, isto é, todos os orbitais ocupados e virtuais foram considerados.

Figura 6 – Estrutura de um corante desenhada no HyperChem

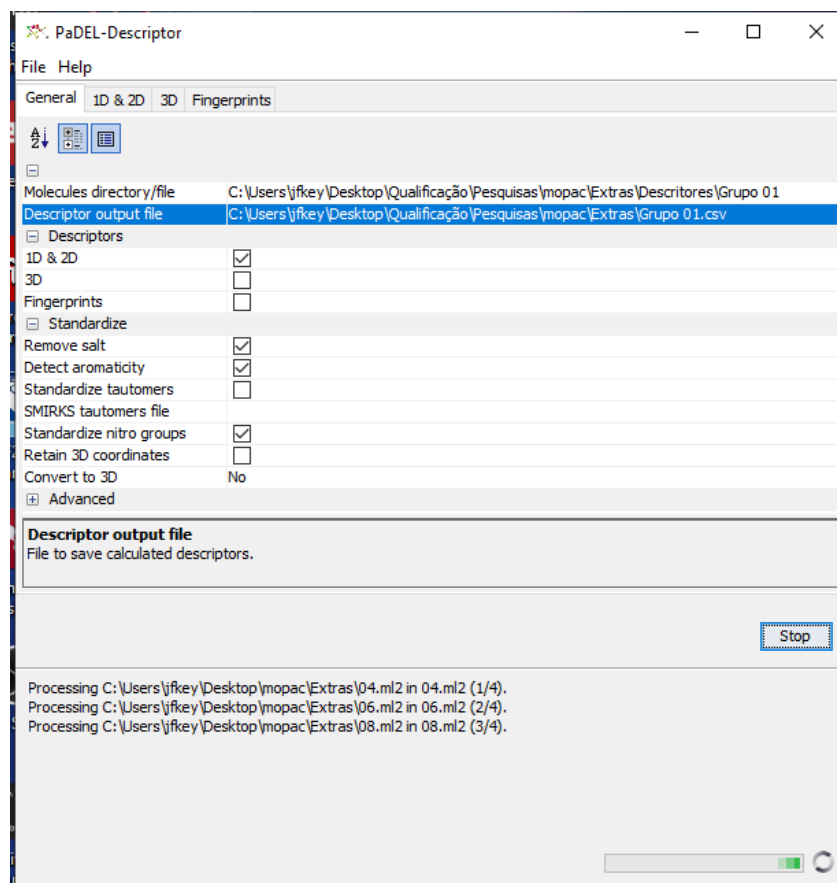


3.3 Cálculo dos descritores

Os descritores do tipo contagem de grupo ácido, ALogP, contagem de átomos aromáticos, contagem de ligações aromáticas, contagem de átomos, tipos de ligações, autocorrelação, Matriz de Barysz, contagem de grupos básicos, tipos de carbonos, estado eletrotológico do átomo, distância topológica, carga topológica, relação de energia livre linear molecular, contagem de anéis, área de superfície polar topológica, volume de Wan der Waals, índice de conectividade, contagens de grupos funcionais foram calculados usando o *software* PaDEL-Descriptor [51], cuja interface gráfica está mostrada na Figura 7. Para evitar a complexidade conformacional, apenas os descritores 2D foram considerados, os quais totalizaram 1444 descritores.

Usando as estruturas otimizadas, calculou-se 4 descritores relacionados com as energias dos orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1. Além disso, o momento de dipolo, o volume e área expostos ao solvente usando o MOPAC2016 também foram considerados como descritores moleculares.

432 **Figura 7 – Execução do cálculo dos descritores com o PaDel.**



433
 434 Uma vez que há inúmeras discussões na literatura sobre a importância da
 435 absorção dos corantes para o aumento do rendimento das células DSSC, 500
 436 pontos dos espectros no intervalo de 300 a 600 nm foram usados, igualmente
 437 espaçados, como descritores que foram usados para o desenvolvimento do
 438 modelo. Logo, a partir das estruturas otimizadas, as energias de excitação foram
 439 calculadas usando o modelo semiempírico INDO/S baseado no método de
 440 interação de configurações simples implementado no MOPAC2016. Usando as
 441 forças de oscilador e os comprimentos de onda das transições, os espectros de
 442 absorção foram obtidos através do ajuste das bandas com funções Lorentzianas,
 443 considerando a largura a meia altura de todas as bandas igual a 25 cm⁻¹.

444 **3.4 Tratamento dos dados:**

445 O conjunto completo dos descritores foi inicialmente pré-processado. Neste
 446 procedimento, os descritores com variâncias menores que 10⁻⁵ foram excluídos.
 447 Também, as variáveis redundantes foram excluídas, as variáveis com valores

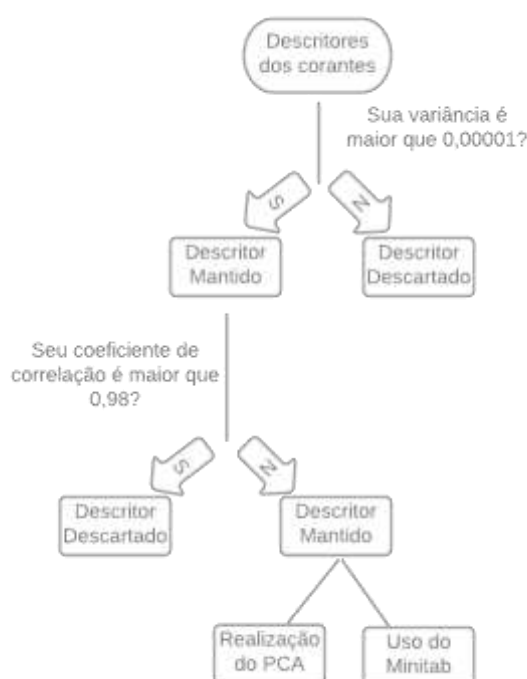
absolutos do coeficiente de correlação acima de 0,98, foram consideradas redundantes.

Numa segunda etapa, a análise de componentes principais em conjunto com uma análise hierárquica foi realizada para observar como as 75 estruturas se agruparam em termos apenas dos descritores. Para a PCA usou-se o processamento de autoescalar os dados para garantir que todas as variáveis tenham o mesmo peso nos cálculos. Este procedimento implica em subtrair de cada elemento de uma dada coluna da matriz de dados o valor médio da respectiva coluna e dividir o resultado pelo desvio padrão dela, de acordo com a seguinte equação:

$$X_{ij}(as) = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{s_j} \quad \text{Eq. 2}$$

onde X_{ij} e $X_{ij}(as)$ são, respectivamente, os valores da j -ésima variável, do i -ésimo composto antes e depois do autoescalamamento; $\bar{X}_j$ é o valor médio da j -ésima variável e s_j é o seu desvio padrão [52]. Um algoritmo genético (GA) [53] foi aplicado para selecionar o melhor conjunto possível dos descritores para modelagem QSPR [29] usando o software R com auxílio do pacote Metrics [54].

Figura 8 – Fluxograma do tratamento dos dados



3.5 Divisão do conjunto de dados:

A seleção dos conjuntos de treinamento e de teste desempenha um papel crucial na construção de um modelo QSPR significativo, ou seja, com boa capacidade preditiva. A seleção deve ser tal que as moléculas do conjunto de teste fiquem dentro do espaço químico ocupado pelas moléculas do conjunto de treinamento. Portanto, decidiu-se observar como a escolha do conjunto de treinamento afeta o resultado da modelagem.

A escolha dos dados para montar os conjuntos de treinamento e de teste foi feita em duas partes, para montar modelos diferentes.

Num primeiro momento, de cada grupo encontrado no estudo de PCA com o agrupamento hierárquico foi escolhido de forma aleatória 1/3 das estruturas para formar o grupo de teste e o restante das estruturas constituíram o grupo de treinamento.

Uma segunda escolha de grupo de teste e de treinamento foi realizada usando o programa Minitab [55], versão 20. O grupo teste e treinamento foram obtidos de forma aleatória a partir do conjunto de 75 estruturas sem o agrupamento hierárquico, exceto as duas que têm a maior e menor resposta, sendo escolhidas 25 estruturas para formar o grupo de teste.

Figura 9 – Fluxograma da divisão dos dados



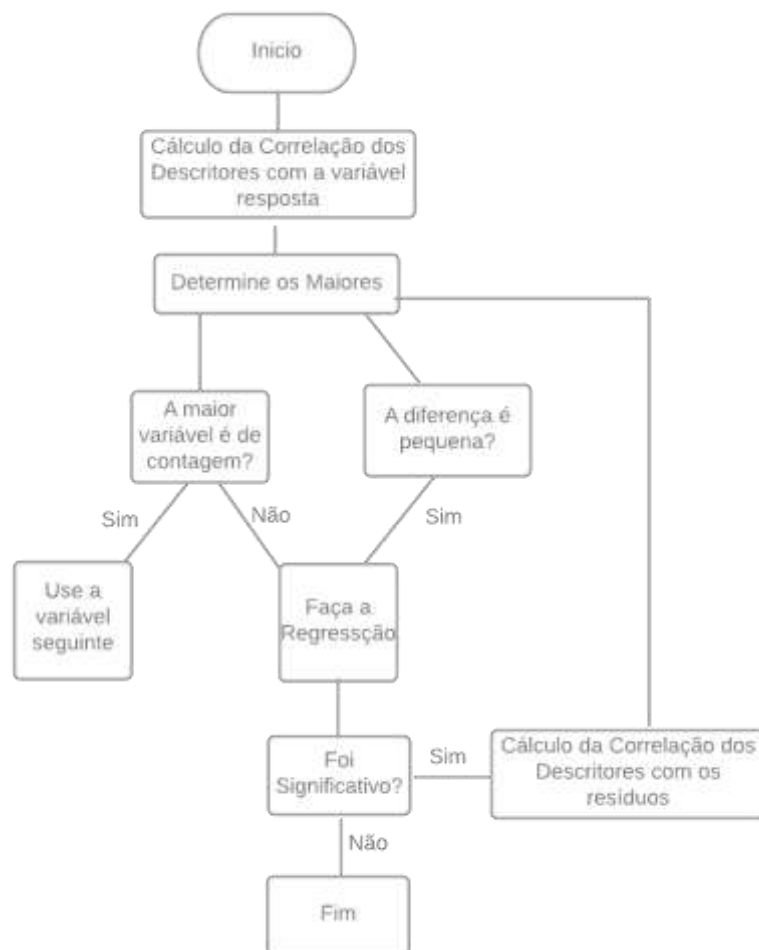
3.6 Desenvolvimento dos modelos e análise dos dados:

O desenvolvimento dos modelos foi realizado de duas formas. Uma delas usando o programa R e aplicando o agrupamento hierárquico e PLS. A outra forma foi utilizando o programa Minitab usando a técnica Stepwise.

Antes de iniciar a modelagem dos dados, novamente, as variáveis redundantes do grupo de treinamento foram excluídas ($r > 0,99$).

Em um primeiro momento, uma regressão linear múltipla foi realizada, em que a correlação entre os descritores e a variável resposta (PCE) foi calculada. Em seguida os descritores que apresentaram os maiores coeficientes de correlação com a variável resposta foram identificados. Para valores próximos (diferença até 0,02) entre os coeficientes de correlação, a preferência foi dada para a variável que não representava contagem, como exemplo número de átomos de Fluor. Logo após, uma nova matriz de correlação contendo as variáveis restantes e os resíduos do modelo foi construída. A variável com maior valor foi então adicionada ao modelo e assim sucessivamente até que a nova variável adicionada não mostrasse significância, tal como ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 10. No final, a multicolinearidade entre as variáveis independentes foi verificada através do cálculo do fator de inflação de variância (VIF). Os cálculos de VIF foram feitos no R/Rstudio [56], usando o pacote Metrics [54].

Figura 10 – Fluxograma do algoritmo usado para os modelos de PLS. Diferenças entre os r são consideradas pequenas quando os autovalores são menores que 0,02.



Como o número de descritores restantes ainda era grande (acima de 200), com o grupo de descritores muito correlacionados, a técnica de mínimos quadrados parciais (PLS) foi aplicada. Inicialmente, o pacote plsVarSel foi usado com o intuito de diminuir ainda mais o número de descritores, uma vez que é muito difícil interpretar um modelo com muitas variáveis. O pacote citado usa o algoritmo genético integrado com a regressão PLS para selecionar as variáveis com os melhores desempenhos. Em seguida, 10 componentes foram escolhidos para inferir sobre a raiz quadrada do erro-médio (RMSE) do conjunto de teste. Quanto mais variáveis são usadas, maior a proporção de variabilidade explicada para o conjunto de treinamento, porém esse super ajuste pode não ser bem interpretado e não é certo que isso se reproduza para o conjunto de teste, ou

seja, o modelo pode ficar excepcionalmente especializado em descrever o conjunto de treinamento, porém sem muito poder de generalização, e assim o modelo que apresentou o RMSE mínimo para o conjunto de teste, foi escolhido.

Depois de realizar todo tratamento dos dados, análise dos componentes principais e agrupamento hierárquico percebemos que ainda existia uma grande quantidade de descritores para poder gerar o modelo, uma opção seria realizar um procedimento de seleção de variáveis com base no método da máxima verossimilhança restrita e critério de informação de Akaike (AIC) [57], o qual, é um critério para avaliar a qualidade do ajuste [58], porém devido a grande quantidade de variáveis, esse procedimento se mostrou inviável e foi descartado. Assim, o programa Minitab [55] versão 20 também foi usado para criação do modelo.

Nesse procedimento, os dados calculados com o programa PaDel, do MOPAC e os espectros teóricos de absorção obtidos foram organizados em um arquivo CSV que foi importado para o programa Minitab. A partir daí, a técnica Stepwise foi escolhida para a realização da regressão. O método Stepwise é uma ferramenta automática usada nos estágios exploratórios da construção de modelos para identificar um subconjunto útil de preditores. Este processo adiciona sistematicamente a variável mais significativa ou remove a variável menos significativa durante cada etapa. O parâmetro α de entrada e saída é variado em 0,05 até 0,1 para encontrar o melhor modelo e 1/3 das estruturas é escolhido para o grupo de teste e os outros 2/3 para o grupo de treinamento. Os dados foram analisados por gráficos de resíduos, análise de variância e análise de observações atípicas. O VIF também foi calculado para testar a existência de multicolinearidades entre os descritores.

3.7 Validação dos Modelos:

O conjunto validação tem uma grande importância no processo de desenvolvimento dos modelos, pois ele utiliza de dados para estimar o erro de previsão dos modelos, com o objetivo de comparação dos mesmos. Os dados

usados nesse conjunto não são diretamente usados para o ajuste do modelo e sim para fornecer a capacidade preditiva dele [59].

Para a validação dos modelos foram escolhidos aleatoriamente outros 24 corantes diferentes dos que foram usados para a criação dos modelos e testado a capacidade preditiva dos modelos para os valores de PCE desses corantes e analisado os dados obtidos.

A validação foi feita usando os valores dos descritores desses 24 corantes na equação de regressão do modelo e comparando o valor de PCE obtido no modelo e o valor do PCE do corante, a partir desses dados foi calculado o R^2 , R^2_{aj} e o RMSE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das propriedades dos corantes

A Tabela 1 apresenta os corantes fotossensibilizadores estudados e suas propriedades fotovoltaicas: densidade de corrente curto-circuito, tensão de corrente, fator de preenchimento e eficiência de conversão de energia. As fórmulas estruturais de cada corante são encontradas no Anexo I desse trabalho.

Tabela 2 - Corantes estudados e suas propriedades fotovoltaicas.

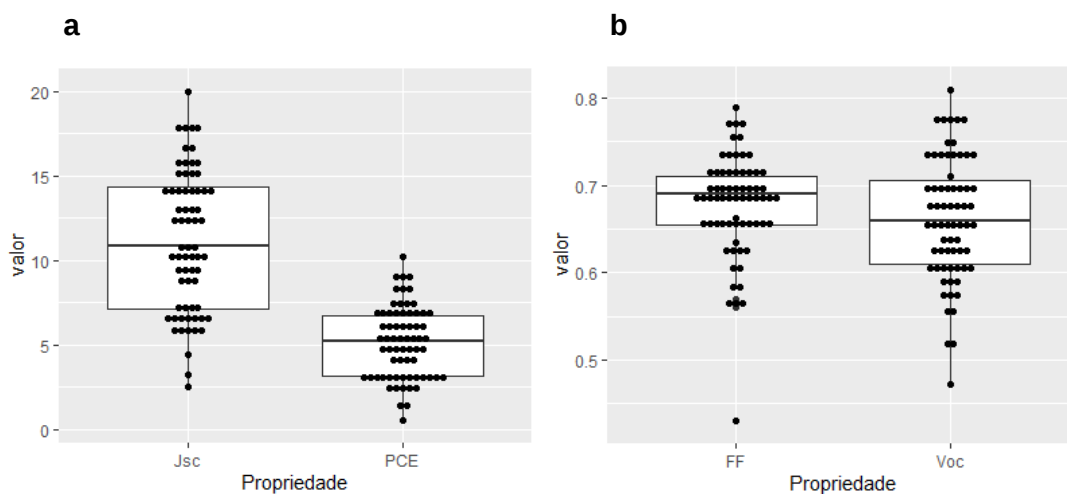
Corante	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)	Referência
Dye 01	7,72	0,694	0,803	4,30	[60]
Dye 02	12,4	0,729	0,587	5,30	[61]
Dye 03	5,89	0,64	0,75	2,83	[62]
Dye 04	6,45	0,68	0,77	3,38	[62]
Dye 05	6,85	0,69	0,63	3,00	[63]
Dye 06	5,56	0,59	0,65	2,13	[63]
Dye 07	4,45	0,56	0,63	1,58	[63]
Dye 08	15,54	0,78	0,62	7,60	[64]
Dye 09	16,86	0,78	0,69	9,02	[64]
Dye 10	17,54	0,81	0,72	10,21	[64]
Dye 11	8,50	0,600	0,661	3,37	[65]
Dye 12	6,82	0,577	0,681	2,68	[65]
Dye 13	6,28	0,604	0,663	2,52	[65]
Dye 14	5,88	0,67	0,71	2,79	[66]
Dye 15	6,60	0,67	0,70	3,11	[66]

Dye 16	6,68	0,65	0,71	3,08	[66]
Dye 17	7,08	0,65	0,70	3,21	[66]
Dye 18	6,15	0,63	0,74	2,85	[66]
Dye 19	2,48	0,472	0,43	0,51	[67]
Dye 20	6,27	0,516	0,71	2,29	[67]
Dye 21	7,20	0,577	0,69	2,88	[67]
Dye 22	10,2	0,595	0,71	4,28	[67]
Dye 23	9,51	0,583	0,70	3,89	[67]
Dye 24	7,04	0,702	0,58	2,88	[68]
Dye 25	9,2	0,625	0,79	4,54	[69]
Dye 26	7,3	0,603	0,74	3,26	[69]
Dye 27	10,86	0,635	0,71	4,90	[70]
Dye 28	12,64	0,680	0,70	6,02	[70]
Dye 29	14,43	0,682	0,69	6,79	[70]
Dye 30	9,7	0,739	0,627	4,51	[71]
Dye 31	9,9	0,770	0,650	4,94	[71]
Dye 32	9,3	0,739	0,689	4,73	[71]
Dye 33	9,9	0,780	0,690	5,33	[71]
Dye 34	9,0	0,780	0,635	4,44	[71]
Dye 35	14,8	0,749	0,659	7,29	[71]
Dye 36	9,60	0,671	0,776	5,0	[60]
Dye 37	11,7	0,776	0,756	6,78	[60]
Dye 38	10,7	0,750	0,668	5,36	[60]
Dye 39	14,0	0,75	0,77	8,0	[12]
Dye 40	10,5	0,64	0,70	4,8	[12]
Dye 41	10,6	0,66	0,77	5,4	[12]
Dye 42	17,5	0,66	0,74	8,6	[12]
Dye 43	14,4	0,70	0,66	6,7	[12]
Dye 44	15,3	0,74	0,66	7,4	[12]
Dye 45	12,7	0,67	0,65	5,5	[12]
Dye 46	10,1	0,65	0,68	4,5	[12]
Dye 47	14,3	0,73	0,76	8,0	[12]
Dye 48	12,5	0,65	0,65	5,2	[12]
Dye 49	6,1	0,60	0,68	2,5	[12]
Dye 50	12,8	0,62	0,66	5,2	[12]
Dye 51	15,5	0,69	0,68	7,3	[12]
Dye 52	18,1	0,74	0,68	9,1	[12]
Dye 53	12,0	0,69	0,72	5,9	[12]
Dye 54	14,0	0,69	0,71	6,9	[12]
Dye 55	16,0	0,63	0,61	6,2	[12]
Dye 56	15,3	0,63	0,73	7,0	[12]
Dye 57	15,4	0,61	0,70	6,6	[12]
Dye 58	10,4	0,55	0,66	3,8	[12]
Dye 59	15,78	0,735	0,600	7,00	[60]
Dye 60	15,58	0,787	0,670	8,22	[60]
Dye 61	10,65	0,710	0,680	5,14	[60]
Dye 62	11,0	0,70	0,71	5,4	[12]

Dye 63	13,9	0,74	0,70	7,2	[12]
Dye 64	15,6	0,65	0,60	6,0	[12]
Dye 65	9,0	0,57	0,56	2,9	[12]
Dye 66	13,8	0,63	0,69	6,0	[12]
Dye 67	14,3	0,70	0,70	7,0	[12]
Dye 68	7,97	0,670	0,680	3,63	[60]
Dye 69	9,40	0,810	0,740	5,6	[60]
Dye 70	11,59	0,791	0,760	7,12	[60]
Dye 71	7,75	0,689	0,730	3,90	[60]
Dye 72	7,89	0,731	0,740	4,27	[60]
Dye 72	6,86	0,752	0,700	3,61	[60]
Dye 74	10.13	0,750	0,720	5,45	[60]
Dye 75	7,31	0,760	0,660	3,64	[60]

É possível observar na Figura 11(a), que o menor valor de PCE está um pouco acima de 0,0 e o maior valor está próximo de 10. Nota-se na figura uma distribuição aparentemente simétrica dos valores de PCE e, a mesma observação vale para J_{sc} , em que o maior valor está por volta de 20,0 e o menor próximo a 2,5. Observando a Figura 9(b), onde as respostas não foram padronizadas nota-se que Voc tem o mesmo comportamento que o J_{sc} , contudo FF apresenta um valor bem destoante dos demais, correspondente ao corante Dye19, que pode ser explicado devido ao ácido se desvincular do doador por meta-disposição neste corante [67].

Figura 11 – Boxplot das propriedades fotovoltaicas, (a) J_{sc} e PCE e (b) FF e V_{oc}

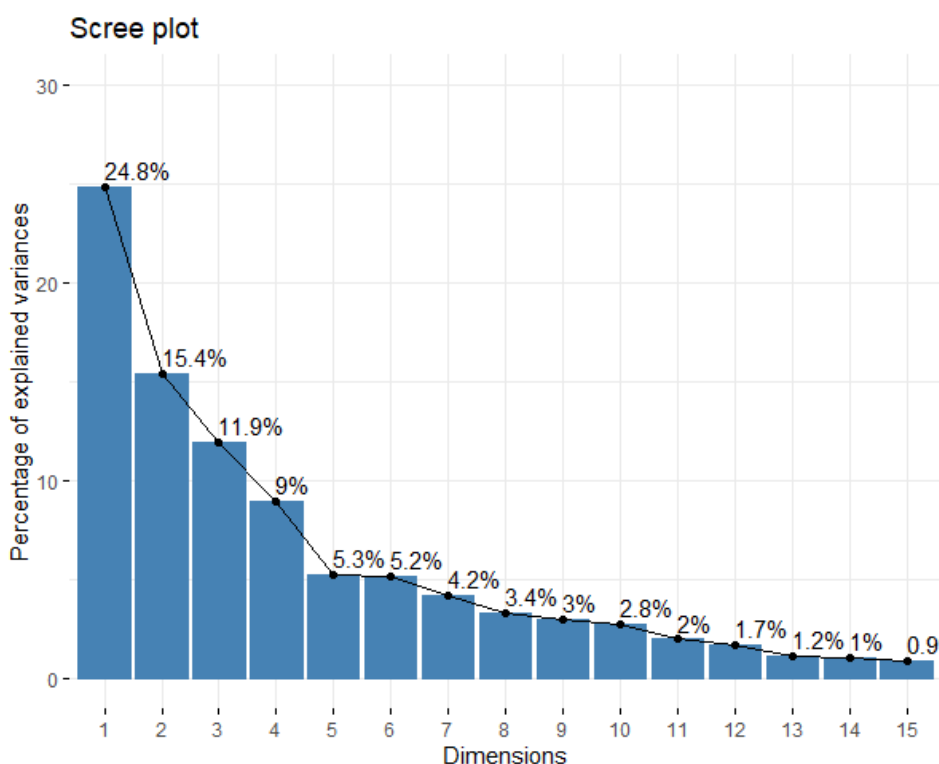


4.1.1 Análise e processamento dos dados

O programa PaDel forneceu 1444 descritores clássicos 1D ou 2D, e o MOPAC forneceu dois descritores clássicos relacionados com a área da superfície e o volume molecular. Descritores quânticos como potencial de ionização, calor de formação, energia HOMO, LUMO e eletronegatividade também foram obtidos com o MOPAC. Variáveis redundantes e que apresentaram baixíssima variância (menores que 10^{-5}) foram eliminadas. Com isso, o número de descritores foi reduzido de 1450 para 267.

Uma análise de componentes principais feita com a ajuda do programa RStudio [56] mostrou que 14 componentes explicam 90% da variância, ver Figura 10. O número de componentes foi definido pelos autovalores e apenas componentes com autovalores maiores que 1,0 foram considerados.

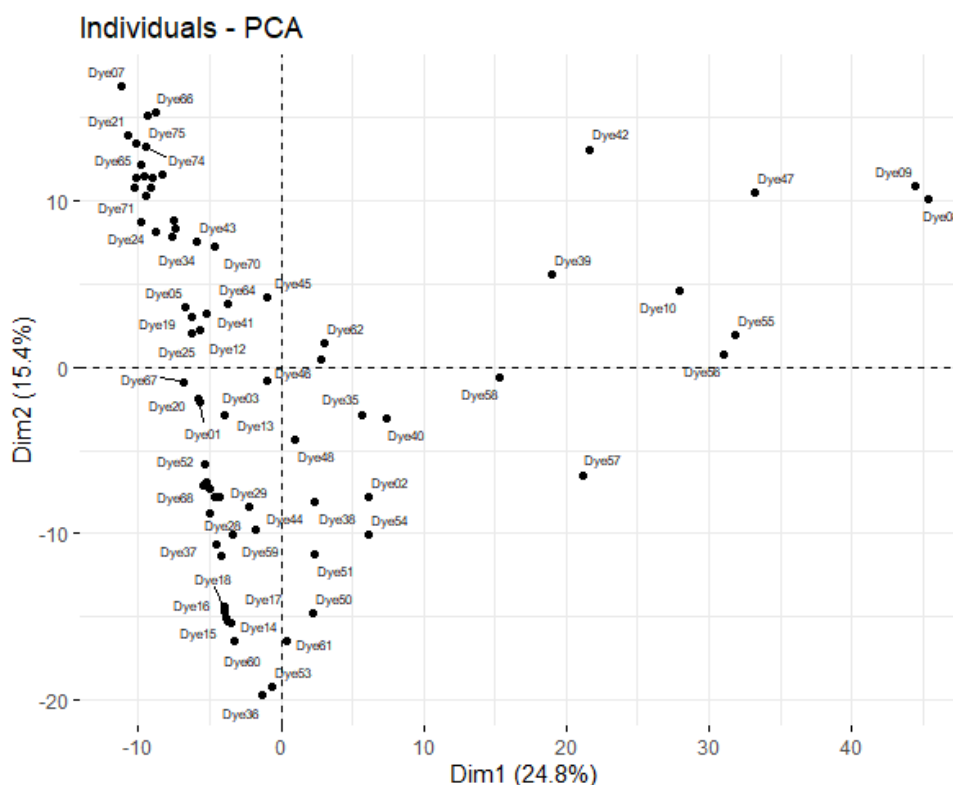
Figura 12 – “Scree plot” para os descritores clássicos e quânticos autoescalados



A figura 13 mostra que a primeira componente separa um pequeno grupo dos demais. Esses corantes estão localizados nos maiores valores de PC1. As

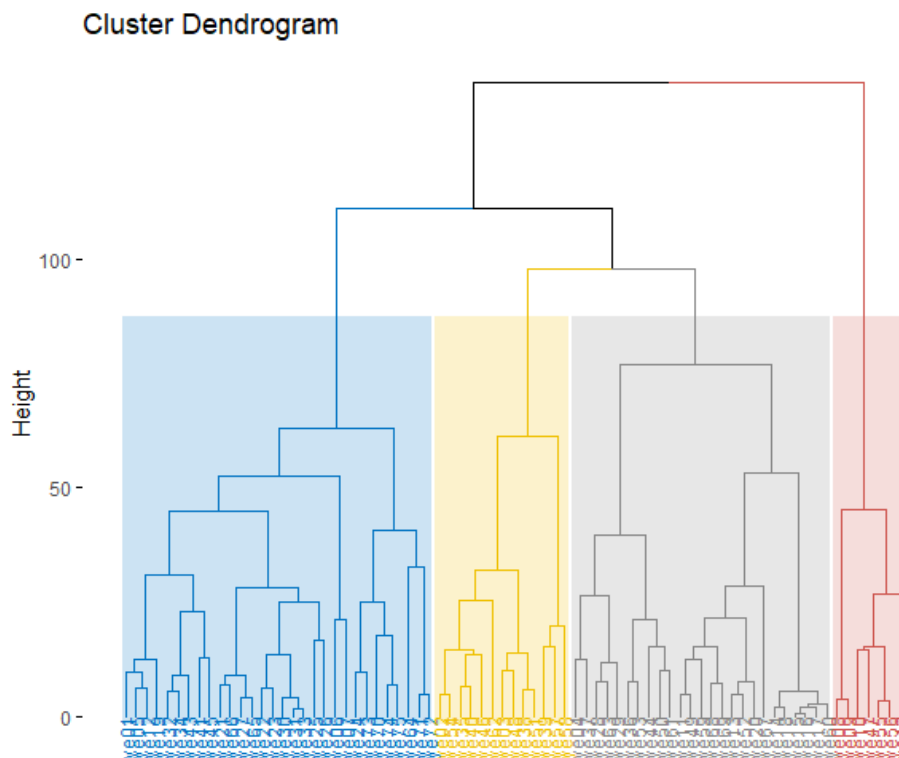
duas primeiras componentes descrevem aproximadamente 40% da variância e a primeira componente é constituída principalmente por dados espectroscópicos, enquanto a segunda componente é descrita por descritores obtidos no PADEL.

Figura 13 – PCA Individual



A Figura 14 mostra o dendrograma obtido a partir das 14 componentes principais. O grupo com mais constituintes é o azul com 28, seguido do cinza com 24 e os menores são o amarelo e o vermelho com 16 e 7 corantes respectivamente. Os sete indivíduos do menor grupo são aqueles que ficam mais à direita em PC1. O grupo vermelho difere dos demais, muito provavelmente, devido às estruturas que compõem este grupo apresentarem ponte π com dois ou mais anéis tiofenos ligados. Além disso, a diferença nos substituintes nos anéis do trimetilamina parece não exercer influência nessa divisão. O grupo amarelo corrobora essa ideia, pois também se caracteriza por particularidades na ponte π , sendo constituída, em geral, por um anel tiofeno ligado a ligações duplas ou duplas alternadas (incluindo anéis aromáticos).

Figura 14 – Dendrograma obtido pelas distâncias euclidianas dos 75 corantes



Usando o programa Minitab, versão 20, obteve-se 10 modelos de regressão usando o critério de seleção dos parâmetros Stepwise e analisou-se os seus resultados, a partir daí, escolhemos o que apresentou a melhor capacidade preditiva. Esse modelo é mostrado na tabela abaixo, sendo indicado como modelo 1 e possuindo um α de entrada e saída igual a 0,05. Os outros modelos foram criados com o programa R usando a técnica de mínimos quadrados parciais (PLS), o qual consiste em reduzir os preditores a um conjunto menor de componentes não correlacionados e efetua regressão de mínimos quadrados para esses componentes ao invés dos dados originais [72].

Tabela 3 – Equações obtidas para os modelos de regressão.

Modelo	Equação de Regressão
1	$\text{PCE (\%)} = 4,22 + 2,875 \text{ nF} + 20,12 \text{ AATSC0p} - 20,69 \text{ AATSC5p} + 0,576 \text{ nsssCH} - 8,80 \text{ minHAvin} - 2,79 \text{ nF12HeteroRing}$
2	$\text{PCE (\%)} = 6,388 + 3,956 \text{ I}_{524,24850} - 3,142 \text{ I}_{368,53707} - 0,0788 \text{ MDEC.22} + 0,00491 \text{ VE3_DzZ} - 17,67 \text{ MATS1e}$
3	$\text{PCE (\%)} = 8,798 - 0,0713 \text{ MDEC.22} - 0,674 \text{ C1SP2} + 3,161 \text{ I}_{524,24850} - 2,174 \text{ I}_{364,32866} - 2,870 \text{ I}_{326,45291} - 1,665 \text{ I}_{395,59118}$
4	$\text{PCE (\%)} = 6,285 + 2,734 \text{ I}_{524,850} - 1,214 \text{ naaN} + 1,522 \text{ nHBint10} + 3,810 \times 10^{-5} \text{ WPATH} - 1,379 \text{ nHBint7} - 2,137 \text{ I}_{306,012} - 1,517 \text{ I}_{365,531}$

Os descritores obtidos nos modelos mostrados na tabela 3 são indicados abaixo.

No modelo 1 temos os descritores contagem de átomos nF, que indica a quantidade de átomos de fluor no corante, as autocorrelações de Broto-Moreau ponderada por polarizabilidades AATSC0p e AATSC5p, o descritor de contagem de átomos do tipo NsssCH, o qual indica o número de átomos do tipo sssCH[73], que são os grupos CH com mais 3 ligações simples, também temos o descritor de estado eletrotológico do átomo tipo minHAvin e o descritor de contagem de grupos nF12HeteroRing.

Para os outros modelos, temos algumas intensidades em comprimentos de onda como 524,24850; 368,537, entre outros. Usamos também os descritores de estado eletrotológico do átomo tipo naaN, nHBint10 e nHBint7. Além deles, possui o número de Wiener (WPATH), a aresta de distância molecular entre todos os carbonos secundários na sua fórmula (MDEC.22), o descritor que indica carbono duplamente ligado a um outro carbono (C1SP2), a autocorrelação de Moran na perna 1 ponderada pelas eletronegatividades de Sanderson (MATS1e), a soma do coeficiente logarítmico do último autovetor da matriz de Barysz ponderado pelo número atômico (VE3_DzZ). Além de outros descritores.

Na tabela abaixo temos a interpretação mecanicista e a contribuição de cada descritor para o PCE.

675 **Tabela 4** – Contribuição de cada descritor para o PCE.

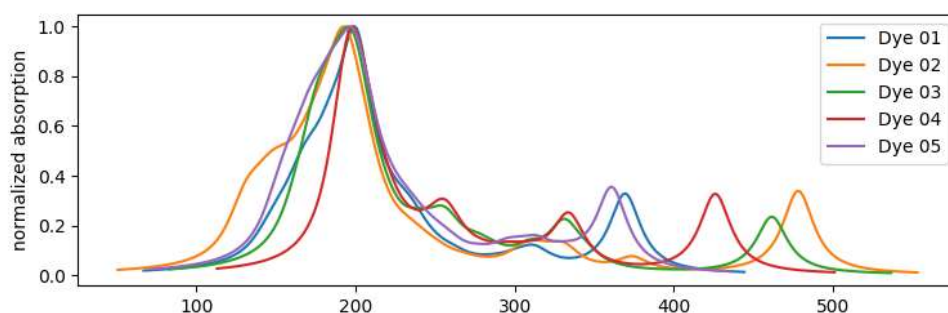
Descritor	Modelo	Contribuição para o PCE
nF	1	Positiva
AATSC0p	1	Positiva
AATSC5p	1	Negativa
NsssCH	1	Positiva
minHAvin	1	Negativa
nF12HeteroRing	1	Negativa
I_{524,850}	2 e 3	Positivo
I_{368.53707}	2	Negativa
MDEC.22	2 e 3	Negativa
VE3_DzZ	2	Positiva
MATS1e	2	Negativa
C1SP2	3	Negativa
I_{364.32866}	3	Negativa
I_{326.45291}	3	Negativa
I_{395.59118}	3	Negativa
I_{524,850}	4	Positiva
naaN	4	Negativo
nHBint10	4	Positivo
WPATH	4	Positivo
nHBint7	4	Negativo
I_{306,012}	4	Negativo
I_{365,531}	4	Negativo

Essas contribuições apresentadas na tabela mostram como o descritor pode aumentar ou diminuir o valor do PCE, como o exemplo da Autocorrelação de Broto-Moreau ponderada por polarizabilidades AATSC0p que possui uma contribuição positiva no valor do PCE. À medida que seu valor aumenta, temos uma tendência a facilitar as transições π - π , o que pode aumentar o valor do PCE, como Krishna explica no seu trabalho [33], além de citar que os descritores com valores negativos possuem uma tendência de abaixar o valor do PCE devido as suas propriedades .

Já os valores de intensidades em comprimentos de onda, acima dos 500nm possui uma contribuição positiva para o PCE, enquanto valores abaixo de 400nm tendem a reduzir o valor do PCE, assim quanto maior o valor.

A figura abaixo mostra o conjunto de espectros para os 5 primeiros corantes, os outros estão no anexo desse trabalho.

Figura 15 – Espectro de absorção dos 5 primeiros corantes



Fonte: O Autor

Abaixo temos alguns exemplos dos corantes com seus valores de PCE e descritor. Assim podemos comprovar a contribuição de cada descritor da tabela 4 com o valor do PCE.

Dye 59 e Dye 60 ($n_F = 1$; PCE = 7,0 e 8,22 respectivamente), quando comparados aos corantes Dye 50, Dye 58 e Dye 61 ($n_F = 0$; PCE = 5,2; 3,8 e 5,14 respectivamente).

701 Dye 01 (AATSC0p = 0,232217831; PCE = 4,30), Dye 02 (AATSC0p =
702 0,322147553; PCE = 5,30) e Dye 10 (AATSC0p = 0,36121743; PCE = 10,21).

703 Dye 01 (AATSC5p = -0,012450631; PCE = 4,30), Dye 02 (AATSC5p = -
704 $3,66 \times 10^{-04}$; PCE = 5,30) e Dye 03 (AATSC5p = -0,021811808; PCE = 2,83).

705 Dye 69 (NsssCH = 1; PCE = 5,60), Dye 70 (NsssCH = 3; PCE = 7,12) e
706 Dye 71 (NsssCH = 0; PCE = 3,90).

707 Dye 51 (minHAvin = 0,65280607; PCE = 7,30), Dye 52 (minHAvin =
708 0,485030864; PCE = 9,10) e Dye 29 (minHAvin = 0,720243201; PCE = 6,79).

709 Dye 67 (nF12HeteroRing = 0; PCE = 7,00) e Dye 68 (nF12HeteroRing =
710 1; PCE = 3,63), Dye 69 (nF12HeteroRing = 1; PCE = 5,60) e Dye 70
711 (nF12HeteroRing = 0; PCE = 7,12).

712 Dye 10 (JGI8 = 0,012614293; PCE = 10,21) e Dye 11(JGI8 =
713 0,012839506; PCE = 3,37), Dye 26 (JGI8 = 0,010251323; PCE = 3,26) e Dye 27
714 (JGI8 = 0,009553204; PCE = 4,90).

715 Dye 01 ($I_{524,850}$ = 0,016363; PCE = 4,3) Dye 02 ($I_{524,850}$ = 0,072545; PCE =
716 5,3) e Dye 08 ($I_{524,850}$ = 0,375399; PCE = 7,6)

717 Dye 05 (naaN = 1; PCE = 3), Dye 06 (naaN = 4; PCE = 2,13) e Dye 07
718 (naaN = 5; PCE = 1,58).

719 Dye 07 (nHBint10 = 0; PCE = 1,58), Dye 08 (nHBint10 = 1; PCE = 7,6),
720 Dye 10 (nHBint10 = 1; PCE = 10,21) e Dye 11 (nHBint10 = 0; PCE = 3,37).

721 Dye 58 (WPATH = 5958; PCE = 3,8), Dye 59 (WPATH = 6596; PCE = 7),
722 Dye 60 (WPATH = 6617; PCE = 8,22) e Dye 10 (WPATH = 17393; PCE = 10,21).

723 Dye 01(nHBint7 = 0, PCE = 4,3), Dye 03 (nHBint7 = 1, PCE = 2,83), Dye
724 06 (nHBint7 = 2, PCE = 2,13) e Dye 07 (nHBint7 = 3, PCE = 1,58).

725 Dye 35 ($I_{306,012}$ = 0,335397; PCE = 7,29), Dye 36 ($I_{306,012}$ = 0,346674; PCE
726 = 5), Dye 46 ($I_{306,012}$ = 0,460774; PCE = 4,5) e Dye 49 ($I_{306,012}$ = 0,553418; PCE
727 = 2,5).

728 Dye 56 ($I_{365,531}$ = 0,111656; PCE = 7), Dye 57 ($I_{365,531}$ = 0,130176; PCE =
729 6,6) e Dye 58 ($I_{365,531}$ = 0,241561; PCE = 3,8).

730 A tabela abaixo mostra o sumário dos modelos de regressão:

731 **Tabela 5** – Sumário dos modelos de regressão.

Modelo	$R^2/R_0^{2'}$ (treinamento)	$R^2/R_0^{2'}$ (teste)	$R^2/R_0^{2'}$ (Validação)	RMSE do conjunto treinamento	RMSE do conjunto teste	RMSE do conjunto Validação
1	0,664/0,959	0,352/0,904	0,029/0,104	1,101	1,756	19,653
2	0,595/0,948	0,610/0,945	0,265/0,695	1,216	1,326	3,189
3	0,592/0,948	0,610/0,945	0,256/0,693	1,159	1,151	3,205
4	0,685/0,960	0,488/0,926	0,046/0,156	2,079	1,107	8,922

732

733 Os quatro modelos possuem um valor de R^2 ajustado de 61,69%, 53,99%
734 65,00% e 63,59%, sugerindo que explicam aproximadamente a mesma
735 proporção da variabilidade dos dados, estando próximos dos valores mostrados
736 por Krishna [33]. Um fator importante de analisar também é o valor do RMSE
737 que seria a Raiz quadrada do erro-médio (do inglês “Root-Mean-Square Error”),
738 ela calcula “a raiz quadrática média” dos erros entre valores observados (reais)
739 e predições (hipóteses), tendo uma grande importância na análise do modelo,
740 pois ela ajuda a ver o quanto o modelo pode realmente prever o resultado do
741 parâmetro desejado[74], nesse caso o PCE. Os valores de RMSE para o
742 conjunto teste ficaram entre 1,107 e 1,756, enquanto no conjunto de treinamento
743 esses valores ficaram entre 1,101 e 2,079. Sendo que os valores de RMSE para
744 a validação ficaram em uma faixa bem maior entre 3,189 e 19,653. Sabendo que
745 quanto menor o valor do RMSE, menor será o erro e assim melhor a previsão do
746 modelo. Assim o modelo 4 possui o melhor valor de RMSE para o conjunto teste,
747 o modelo 1 para o conjunto treinamento e o modelo 2 para o conjunto validação.

748 Mesmo com esses valores, o modelo 1 possui um valor muito alto de
749 RMSE para o conjunto validação e o mesmo se aplica ao modelo 4 no conjunto
750 de validação, pois seus valores são acima de 5. Porém o modelo 3 possui
751 melhores valores do RMSE de teste e treinamento que o modelo 2 que possui o
752 melhor valor do conjunto validação. O ideal seria que um modelo pudesse ter os
753 menores valores de RMSE em todos os casos, pois teríamos uma boa predição

para todos os conjuntos, mesmo assim os modelos 2 e 3 possuem uma similaridade de comportamento.

Segundo Tropsha e colaboradores, para o modelo ser considerado com uma boa capacidade preditiva ele precisa obedecer dois critérios que seria o valor de R^2 acima de 60% para o conjunto teste e um baixo valor de RMSE [59].

Como o modelo 3 apresenta o melhor valor de R^2 ajustado, temos a melhor predição para esse modelo.

Abaixo temos os coeficientes de cada modelo:

Coeficientes Modelo 1

Termo	Coef	VIF
Constante	4,22	
nF	2,875	1,27
AATSC0p	20,12	1,27
AATSC5p	-20,69	1,48
nsssCH	0,576	1,27
minHAvin	-8,80	1,49
nF12HeteroRing	-2,79	1,14

Coeficientes Modelo 2

Termo	Coef	VIF
Constante	6,388	
I _{524.24850}	3,956	1,053
I _{368.53707}	-3,142	1,152
MDEC.22	-0,0788	1,309
VE3_DzZ	0,00491	1,190
MATS1e	-17,67	1,283

Coeficientes Modelo 3

Termo	Coef	VIF
Constante	8,798	
MDEC.22	-0,0713	1,584
C1SP2	-0,674	1,122
I _{524.24850}	3,161	1,137
I _{364.32866}	-2,174	1,363
I _{326.45291}	-2,870	1,743
I _{395.59118}	-1,665	1,160

767 Coeficientes Modelo 4

Termo	Coef	VIF
Constante	6,285	
I _{524.850}	2,734	1,162
naaN	-1,214	1,06
nHBint10	1,552	1,10
WPATH	3,81x10 ⁻⁵	1,04
nHBint7	-1,379	1,06
I _{306.012}	-2,137	1,16
I _{365.531}	-1,517	1,13

768
769 Valores de VIF maiores que 1 demonstram que os preditores estão
770 fracamente correlacionados, ou seja, a interpretação do modelo não é
771 prejudicada e o modelo não está super ajustado.

772 A análise de variância dos modelos indica que o valor de p, na maioria
773 dos casos foi menor que 0,01. Indicando que a probabilidade de obter
774 aleatoriamente um valor da estatística de teste como o observado é muito baixa,
775 assim podemos rejeitar a hipótese nula de que a variável não acrescenta
776 informação no modelo.

777 Análise de Variância Modelo 1

Fonte	GL	Valor F	Valor-P
Regressão	6	14,15	0,000
nF	1	8,85	0,005
AATSC0p	1	13,32	0,001
AATSC5p	1	6,06	0,018
nsssCH	1	11,20	0,002
minHAvin	1	12,44	0,001
nF12HeteroRing	1	4,75	0,035
Erro	43		
Total	49		

778 Análise de Variância Modelo 2

Fonte	GL	Valor F	Valor-P
Regressão	5	18,37	0,000
MDEC-22	1	34,62	0,000
VE3_D	1	2,16	0,146
MATS1e	1	8,42	0,005
I _{368,537074}	1	16,75	0,000
I _{524,248497}	1	32,78	0,000
Erro	69		
Total	74		

779

Análise de Variância Modelo 3

Fonte	GL	Valor F	Valor-P
Regressão	6	23,91	0,000
MDEC-22	1	44,13	0,000
l368,537074	1	14,46	0,000
l524,248497	1	23,99	0,000
l326,452906	1	19,64	0,000
l395,591182	1	2,10	0,152
C1SP2	1	23,84	0,000
Erro	68		
Total	74		

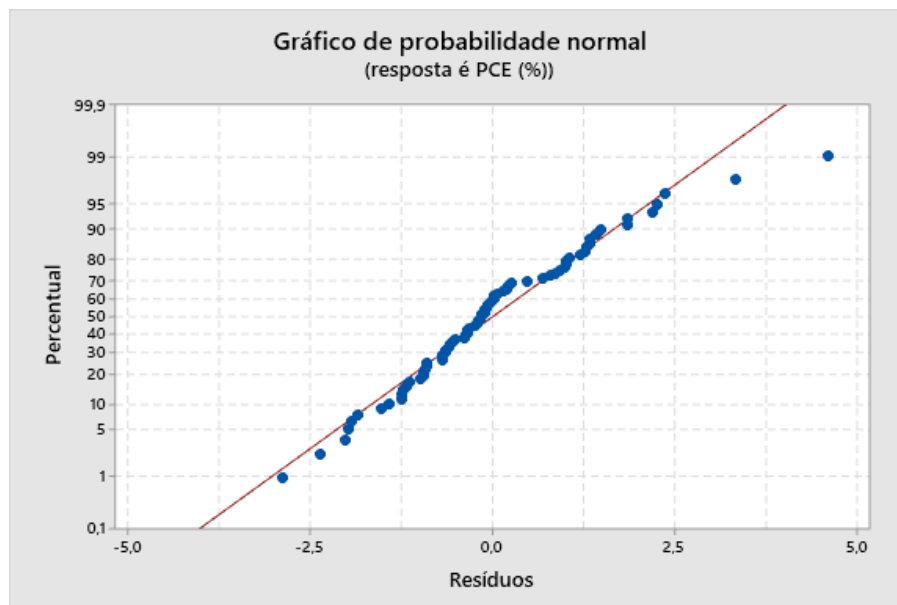
Análise de Variância Modelo 4

Fonte	GL	Valor F	Valor-P
Regressão	7	43,93	0,0000
l524.850	1	43,93	0,0000
naaN	1	13,86	0,0005
nHBint10	1	12,18	0,0011
WPATH	1	6,96	0,0114
nHBint7	1	6,77	0,0125
l306.012	1	8,75	0,0049
l365.531	1	5,37	0,0251
Erro	45		
Total	52		

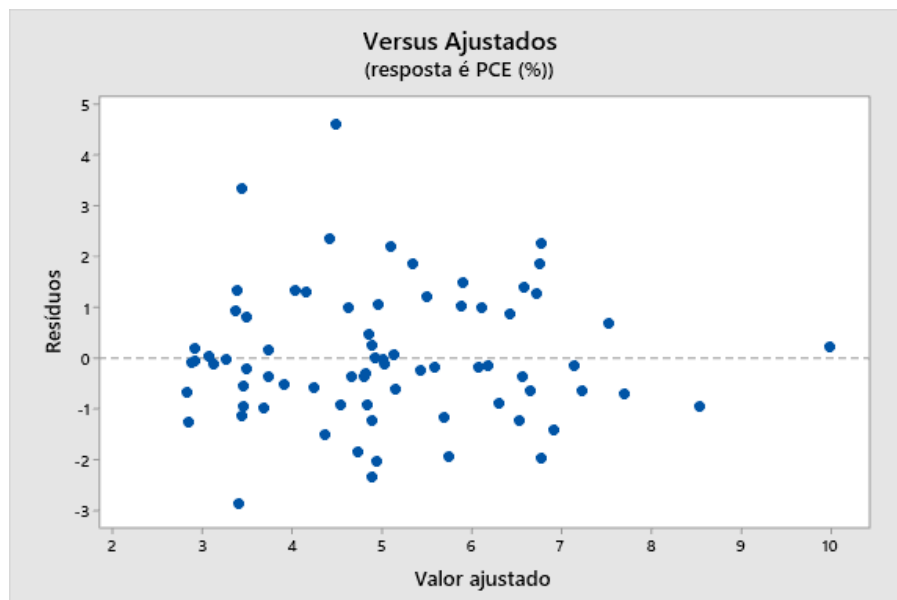
De forma geral, quanto maior o valor de F, muito provavelmente aquele comportamento não aconteceu por acaso e o modelo pode acabar prevendo melhor os valores das propriedades no conjunto treinamento. Também podemos ver que valor-p para o teste F no teste de significância global é menor que seu nível de significância, sendo que o valor-p é consequência do F. Se o F passar de um limite, o valor-p vai ser menor que 5%, sugerindo que as variáveis do modelo parecem ter alguma associação com a variável resposta.

Nos gráficos abaixo podemos observar que os resíduos possuem uma dispersão aleatória com relação aos valores ajustados, portanto, as estimativas se comportam de maneira semelhante para valores altos ou baixos. Além disso, a distribuição de seus valores é aproximadamente normal, dando assim uma boa confiabilidade dos modelos propostos a partir dos conjuntos de teste e treinamento.

797

Modelo 1

798



799

800

801

802

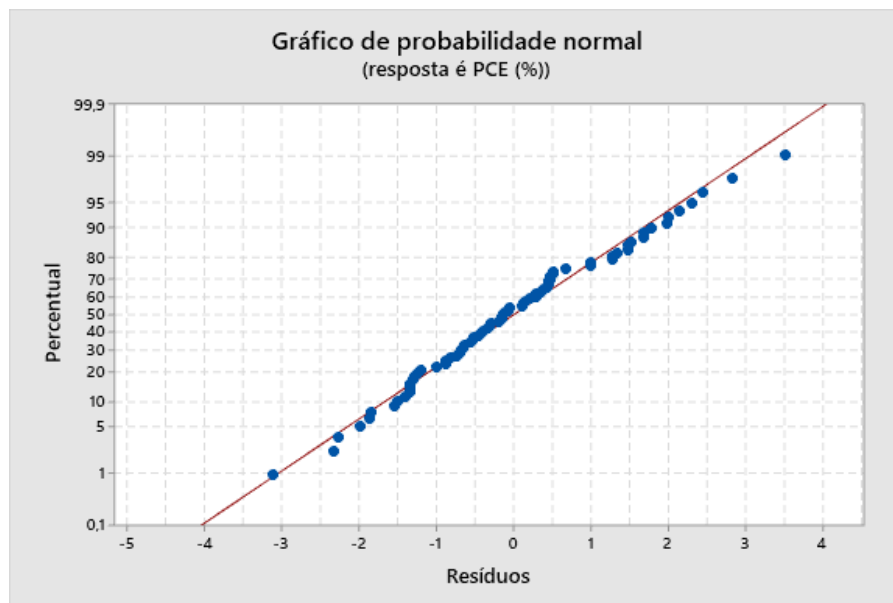
803

804

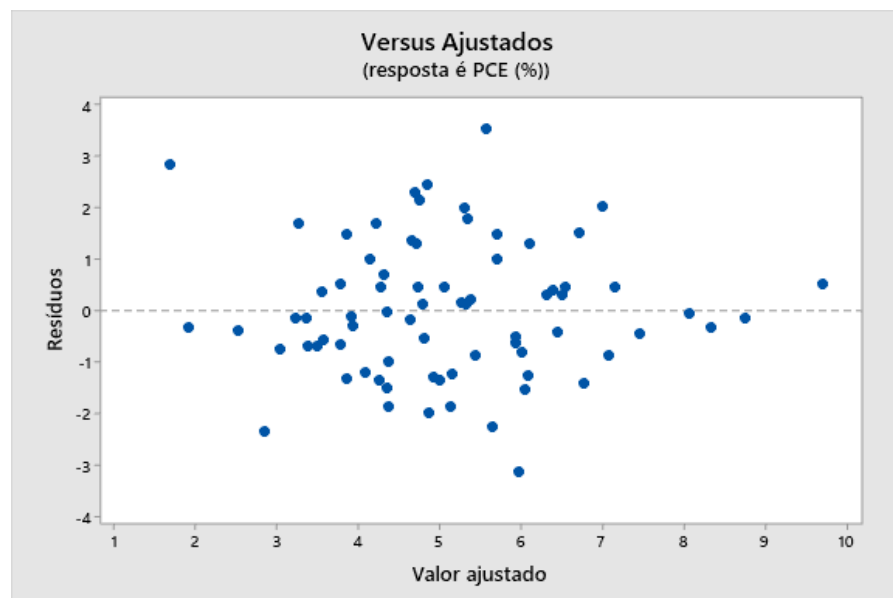
805

806

807

Modelo 2

808



809

810

811

812

813

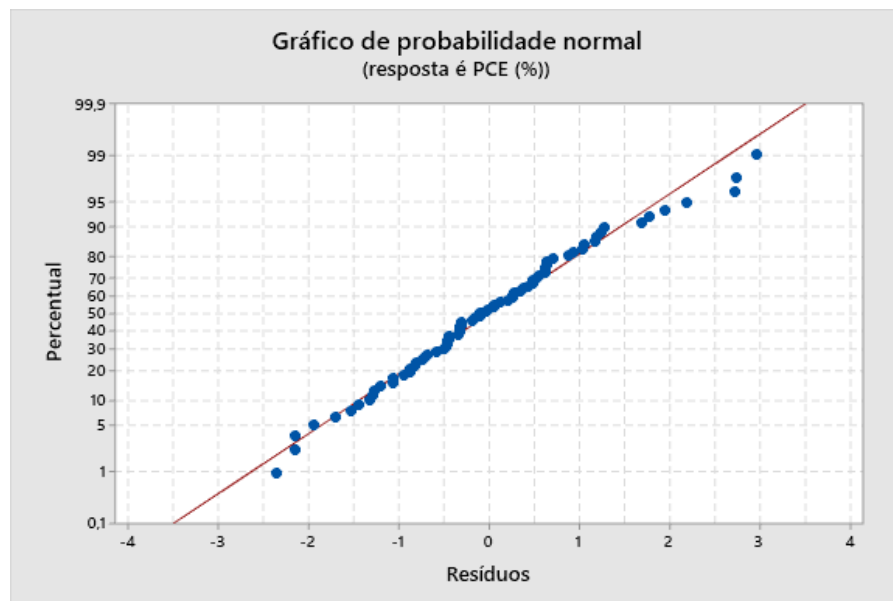
814

815

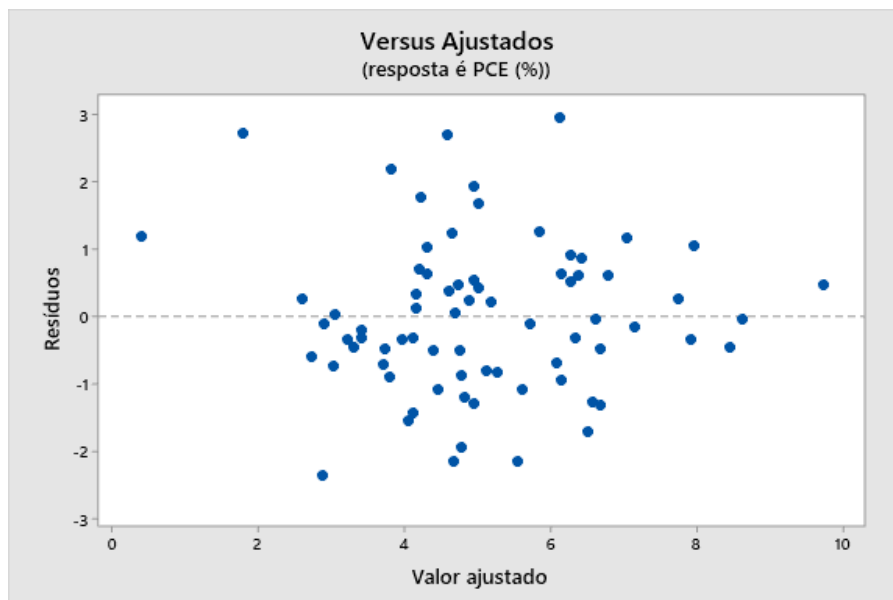
816

817

818

Modelo 3

819



820

821

822

823

824

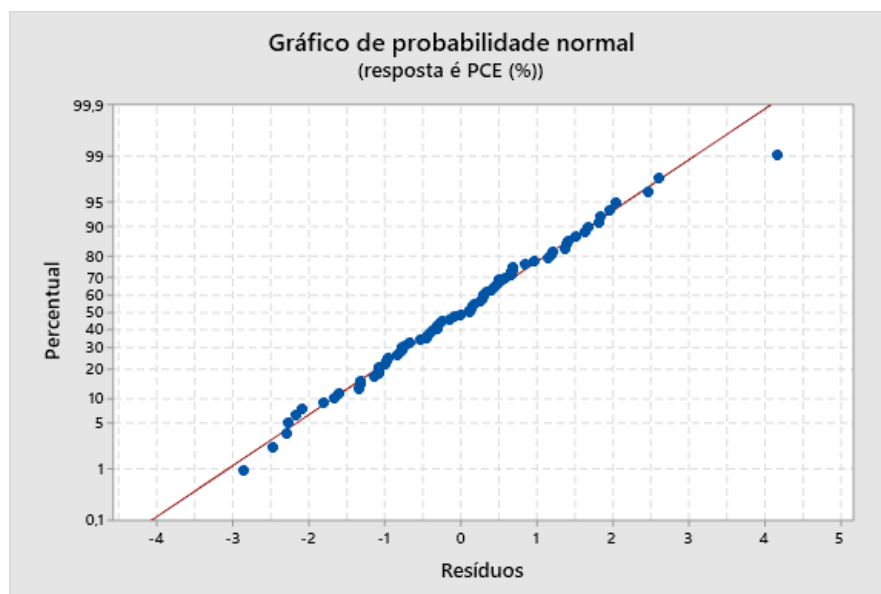
825

826

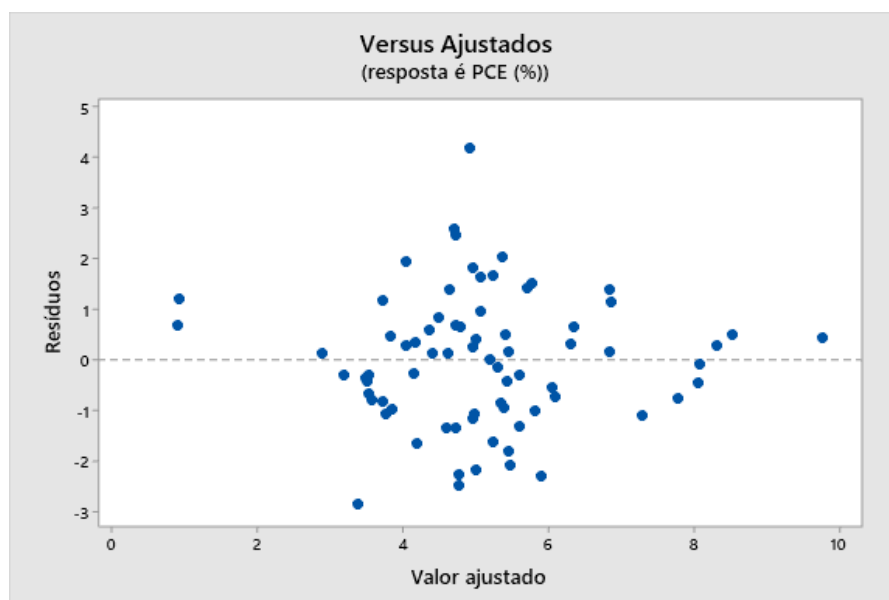
827

828

829

Modelo 4

830



831

832

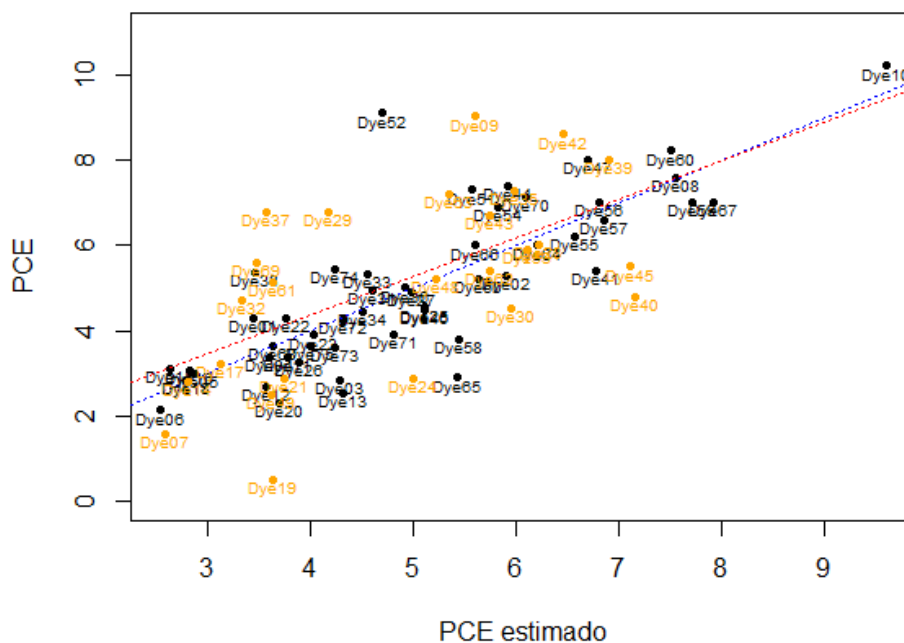
833 Ao incluir a linha do modelo no gráfico, temos uma ajuda para avaliar o
 834 poder preditivo do modelo e verificar a tendência dos dados [59].

835 Nos quatro modelos podemos observar o valor do resíduo que mais se
 836 afasta do modelo, mas ele não acaba sendo um *outlier* pois está dentro de uma
 837 faixa aceitável de afastamento, sendo considerado apenas como resíduo
 838 grande, ele está abaixo do valor 5 em relação ao valor ajustado, que equivale ao
 839 corante Dye 52 sendo ele um dos maiores valores de PCE de todos. Desta
 840 forma, este composto pode ser removido no futuro das análises para uma

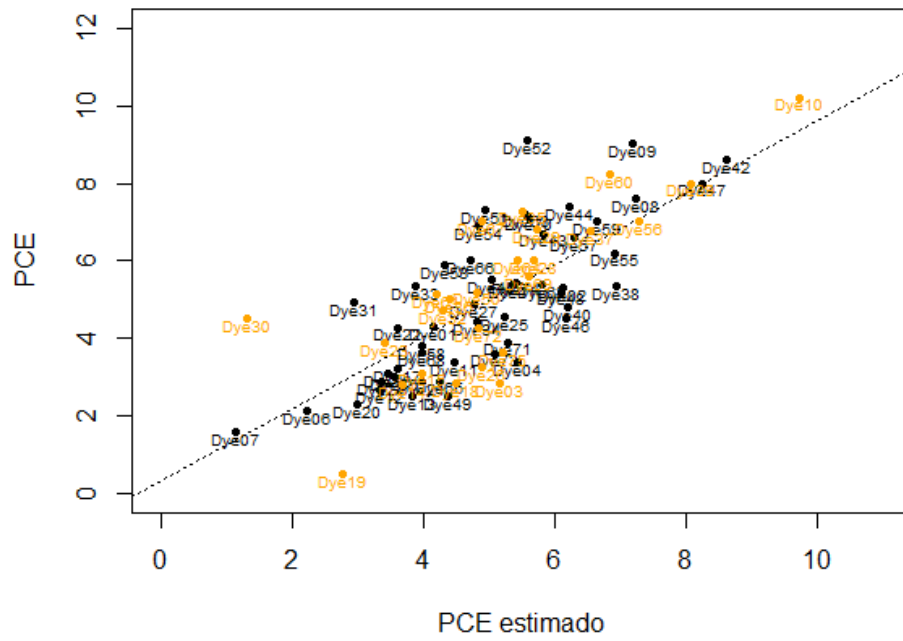
possível melhora do valor de R^2 e diminuição do erro padrão. Todos os dados de ajuste e análise para os conjuntos teste e treinamento estão na parte suplementar, inclusive quais os corantes que fizeram parte de cada conjunto.

Abaixo podemos ver o comportamento dos pontos no conjunto teste e treinamento para os modelos escolhidos. O ideal seria uma reta em que $y=x$, indicando que os valores ajustados são iguais aos observados, mas na prática é razoável que ocorra alguma dispersão. Nota-se que os pontos se apresentam bem próximos, o que sugere que o padrão de comportamento encontrado no conjunto de treinamento (preto) é semelhante ao que foi observado no conjunto de teste (amarelo), indicando um bom resultado para os três modelos, mesmo tendo alguns valores que se afastam.

Figura 16 – Gráficos dos valores nos conjuntos teste e treinamento



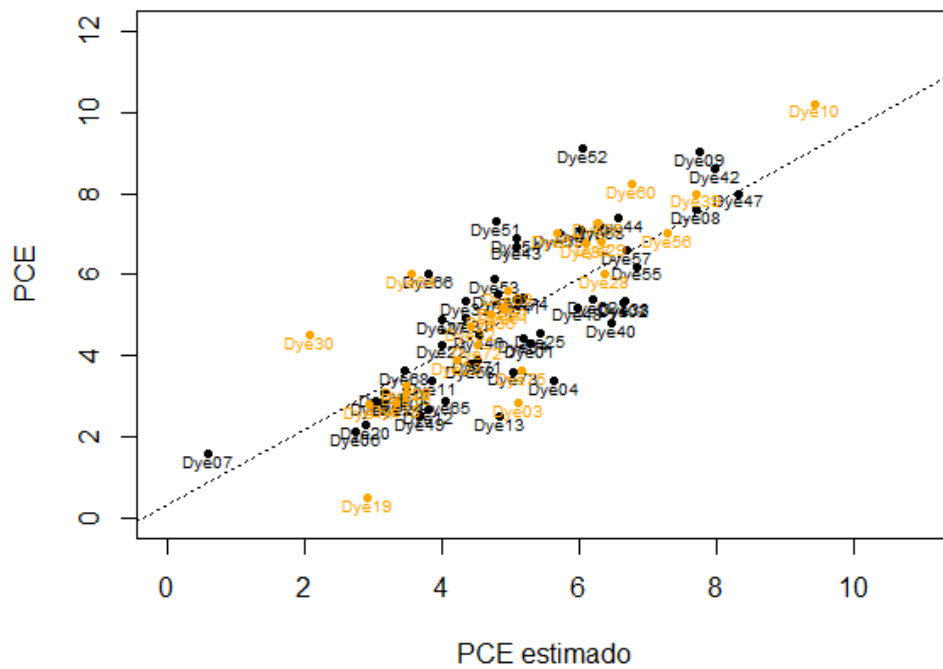
Modelo 1



856

857

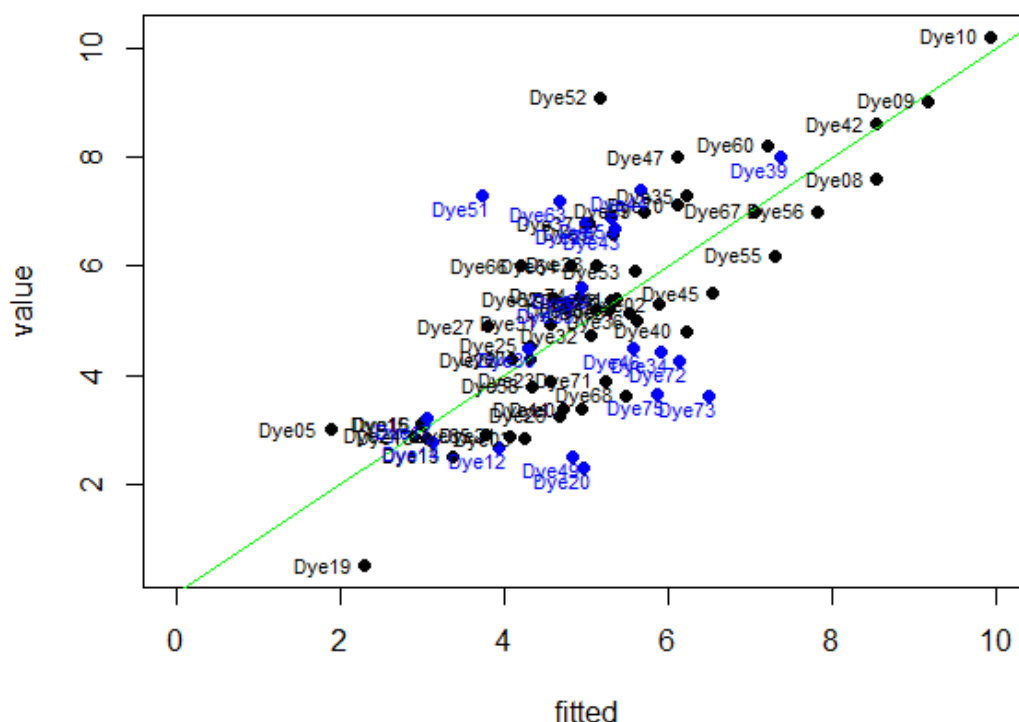
Modelo 2



858

859

Modelo 3



Modelo 4

Fonte: O Autor

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudamos algumas estruturas de corantes orgânicos e algumas propriedades que são importantes para a análise da eficiência das DSSCs. Desenvolvendo quatro modelos de regressão pelo método Stepwise e usando a técnica PLS para a previsão do valor do PCE de corantes do grupo trifenilamina foram obtidos. Os valores de R^2 variaram entre 59,5%% e 68,5% para os modelos, onde foi obtido um valor maior que os 68% mostrado no trabalho de Krishna e colaboradores [33]. Podemos perceber que modelos obtidos com técnicas diferentes podem ter valores de R^2 , R^2_{aj} parecidos, nos dando uma boa faixa de opções para estudos. Exploramos uma grande

quantidade de descritores 1D e 2D, propriedades quânticas e espectros teóricos de absorção eletrônica para ajudar na previsão do valor de PCE nos corantes estudados. Os modelos desenvolvidos foram testados em outros corantes mostrando em 2 casos um “ótimo valor de RMSE”, dando uma ótima capacidade preditiva para o mesmo. Os modelos obtidos podem ser úteis para a proposição de novos corantes com aplicação em DSSCs, que é uma área de pesquisa bastante promissora e de grande importância para a sociedade. Embora tenhamos avanços para os corantes isentos de metais, é necessário otimizar as suas propriedades físicas e químicas para aumentar mais ainda a eficiência das células solares.

Os corantes orgânicos possuem uma alta gama de possibilidades para melhorar o desempenho das DSSCs, mas muito estudo ainda é necessário para que possamos no futuro obter uma célula com boa eficiência e durabilidade.

Assim é muito importante e desafiador o desenvolvimento de células com maior eficiência e viabilidade, esse é o desafio para o futuro.

6 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Uma projeção para o futuro será propor melhoras para outros modelos buscando aumentar a capacidade preditiva e também analisar as outras variáveis dependentes dos descritores que descreve a equação do PCE que seria o J_{sc} , V_{oc} e FF para criar modelos que possam melhorar essas variáveis sem modificar o valor de outra, para não causar um valor incerto de PCE.

Além disso será proposto novos corantes com dados dos modelos para melhorar os valores de PCE.

7 REFERÊNCIAS

- [1] T.-T. Bui and F. Goubard, "Recent advances in small molecular, non-polymeric organic hole transporting materials for solid-state DSSC," *EPJ Photovoltaics*, vol. 4, p. 40402, Oct. 2013, doi: 10.1051/epjpv/2013024.
- [2] "PORTARIA Nº 1.122, DE 19 DE MARÇO DE 2020." .
- [3] K. Lobato, "Charge Transport and Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells," 2007.
- [4] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [5] Ronilson di Souza, "No Title." .
- [6] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 338–344, Nov. 2001, doi: 10.1038/35104607.
- [7] G. C. dos Santos, "Estudos sobre a síntese e caracterização fotoquímica e fotofísica de derivados quinolínicos com estrutura doador-pi-aceptor, para utilização como corantes sensibilizadores de dispositivos eletrônicos orgânicos," 2019.
- [8] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, and A. Shinpo, "A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 8, pp. 1138–1141, Apr. 2007, doi: 10.1002/adma.200601020.
- [9] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, "Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO₂ Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 51, pp. 14336–14341, Dec. 2003, doi: 10.1021/jp0365965.
- [10] Z. Peng *et al.*, "Enhanced charge generation and transfer performance of the conical bamboo-like TiO₂ nanotube arrays photo-electrodes in quantum dot sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 205, pp. 161–169, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.026.
- [11] A. L. Pinto *et al.*, "Dye-sensitized solar cells based on dimethylamino- π -bridge-pyranoanthocyanin dyes," *Sol. Energy*, vol. 206, pp. 188–199, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.101.
- [12] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized

- 939 Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules," *Angew. Chemie Int.*
940 *Ed.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–2499, Mar. 2009, doi: 10.1002/anie.200804709.
- 941 [13] N. Robertson, "Organic Photovoltaics. Mechanisms, Materials and Devices. Edited by
942 Sam-Shajing Sun and Niyazi Serdar Sariciftci.," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 45, no. 44,
943 pp. 7321–7321, Nov. 2006, doi: 10.1002/anie.200585423.
- 944 [14] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, "Design of
945 Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-
946 Sensitized Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 46, pp. 16714–16724, Nov. 2010,
947 doi: 10.1021/ja1088869.
- 948 [15] N. Martsinovich and A. Troisi, "Theoretical studies of dye-sensitised solar cells: from
949 electronic structure to elementary processes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 11, p.
950 4473, 2011, doi: 10.1039/c1ee01906f.
- 951 [16] F. Gao *et al.*, "A new heteroleptic ruthenium sensitizer enhances the absorptivity of
952 mesoporous titania film for a high efficiency dye-sensitized solar cell," *Chem. Commun.*,
953 no. 23, p. 2635, 2008, doi: 10.1039/b802909a.
- 954 [17] S. Mathew *et al.*, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the
955 molecular engineering of porphyrin sensitizers," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 242–247,
956 Mar. 2014, doi: 10.1038/nchem.1861.
- 957 [18] L. Zhang *et al.*, "13.6% Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells by Minimizing Energy
958 Losses of the Excited State," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 943–951, Apr. 2019, doi:
959 10.1021/acsenenergylett.9b00141.
- 960 [19] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, "Cyanines during
961 the 1990s: A Review," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 6, pp. 1973–2012, Jun. 2000, doi:
962 10.1021/cr990402t.
- 963 [20] A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, and P. V. Kamat, "Controlling Dye (Merocyanine-
964 540) Aggregation on Nanostructured TiO₂ Films. An Organized Assembly Approach for
965 Enhancing the Efficiency of Photosensitization," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 22, pp.
966 4693–4700, Jun. 1999, doi: 10.1021/jp9903110.
- 967 [21] Y. Ooyama *et al.*, "Dye-Sensitized Solar Cells Based On Donor-Acceptor π -Conjugated
968 Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing Anchoring Group,"
969 *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 32, pp. 7429–7433, Aug. 2011, doi:

- 970 10.1002/anie.201102552.
- 971 [22] A. Hagfeldt and M. Graetzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline
972 Systems," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 49–68, Jan. 1995, doi: 10.1021/cr00033a003.
- 973 [23] S. Hwang *et al.*, "A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells,"
974 *Chem. Commun.*, no. 46, p. 4887, 2007, doi: 10.1039/b709859f.
- 975 [24] D. P. Hagberg *et al.*, "Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic
976 Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 25, pp. 9550–
977 9556, Dec. 2007, doi: 10.1021/jo701592x.
- 978 [25] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, and M. Hanaya, "Highly-efficient
979 dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-
980 anchor dyes," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 88, pp. 15894–15897, 2015, doi:
981 10.1039/C5CC06759F.
- 982 [26] D. P. Hagberg *et al.*, "Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Dye-Sensitized
983 Solar Cell Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 19, pp. 6259–6266, May 2008,
984 doi: 10.1021/ja800066y.
- 985 [27] S. Kar, J. Roy, D. Leszczynska, and J. Leszczynski, "Power Conversion Efficiency of
986 Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Explicit to Cobalt
987 Electrolyte: Understanding the Structural Attributes Using a Direct QSPR Approach,"
988 *Computation*, vol. 5, no. 4, p. 2, Dec. 2016, doi: 10.3390/computation5010002.
- 989 [28] K. Roy, I. Mitra, S. Kar, P. K. Ojha, R. N. Das, and H. Kabir, "Comparative Studies on Some
990 Metrics for External Validation of QSPR Models," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 52, no. 2, pp.
991 396–408, Feb. 2012, doi: 10.1021/ci200520g.
- 992 [29] J. K. Roy, S. Kar, and J. Leszczynski, "Insight into the optoelectronic properties of
993 designed solar cells efficient tetrahydroquinoline dye-sensitizers on TiO₂(101) surface:
994 first principles approach," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 10997, Dec. 2018, doi:
995 10.1038/s41598-018-29368-9.
- 996 [30] H. Moriwaki, Y.-S. Tian, N. Kawashita, and T. Takagi, "Mordred: a molecular descriptor
997 calculator," *J. Cheminform.*, vol. 10, no. 1, p. 4, Dec. 2018, doi: 10.1186/s13321-018-
998 0258-y.
- 999 [31] V. Alves, R. Braga, E. Muratov, and C. Andrade, "QUIMIOINFORMÁTICA: UMA
1000 INTRODUÇÃO," *Quim. Nova*, 2017, doi: 10.21577/0100-4042.20170145.

- 1001 [32] H. Li *et al.*, "A cascaded QSAR model for efficient prediction of overall power conversion
1002 efficiency of all-organic dye-sensitized solar cells," *J. Comput. Chem.*, vol. 36, no. 14, pp.
1003 1036–1046, May 2015, doi: 10.1002/jcc.23886.
- 1004 [33] J. G. Krishna, P. K. Ojha, S. Kar, K. Roy, and J. Leszczynski, "Chemometric modeling of
1005 power conversion efficiency of organic dyes in dye sensitized solar cells for the future
1006 renewable energy," *Nano Energy*, vol. 70, p. 104537, Apr. 2020, doi:
1007 10.1016/j.nanoen.2020.104537.
- 1008 [34] K. B. Fadadu, J. V. Vaghasiya, S. Choudhury, and S. S. Soni, "Sulphonate anchored
1009 hemicyanine dyes for dye solar cell: A study on dipole moment and polarity," *J. Renew.*
1010 *Sustain. Energy*, vol. 7, no. 2, p. 023114, Mar. 2015, doi: 10.1063/1.4915519.
- 1011 [35] K. Hara *et al.*, "Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar
1012 Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 2, pp. 597–606, Jan. 2003, doi: 10.1021/jp026963x.
- 1013 [36] S. Gauthier *et al.*, "Comparative studies of new pyranilidene-based sensitizers bearing
1014 single or double anchoring groups for dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 205,
1015 pp. 310–319, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.solener.2020.05.036.
- 1016 [37] X. Wang *et al.*, "Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on a dual
1017 anchored diphenylpyranilidene dye and N719 co-sensitization," *J. Mol. Struct.*, vol.
1018 1206, p. 127694, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.127694.
- 1019 [38] Y. Xu, M. Li, Y. Fu, T. Lu, Y. Hu, and W. Lu, "Theoretical study of high-efficiency organic
1020 dyes with the introduction of different auxiliary heterocyclic acceptors based on IQ1
1021 toward dye-sensitized solar cells," *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 86, pp. 170–178, Jan.
1022 2019, doi: 10.1016/j.jmgm.2018.10.001.
- 1023 [39] K. Zeng, Z. Tong, L. Ma, W.-H. Zhu, W. Wu, and Y. Xie, "Molecular engineering strategies
1024 for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*,
1025 vol. 13, no. 6, pp. 1617–1657, 2020, doi: 10.1039/C9EE04200H.
- 1026 [40] M. Liang *et al.*, "New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized
1027 Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 11, pp. 4465–4472, Mar. 2007, doi:
1028 10.1021/jp067930a.
- 1029 [41] S. Wu *et al.*, "Development of Triphenylamine Functional Dye for Selective
1030 Photoelectrochemical Sensing of Cysteine," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 12, pp. 5922–5928,
1031 Jun. 2014, doi: 10.1021/ac500790u.

- 1032 [42] T. Kitamura *et al.*, "Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells," *Chem.*
1033 *Mater.*, vol. 16, no. 9, pp. 1806–1812, May 2004, doi: 10.1021/cm0349708.
- 1034 [43] S. Chen, J. Pei, Z. Pang, W. Wu, X. Yu, and C. Zhang, "Axial-symmetric conjugated group
1035 promoting intramolecular charge transfer performances of triphenylamine sensitizers
1036 for dye-sensitized solar cells," *Dye. Pigment.*, vol. 174, p. 108029, Mar. 2020, doi:
1037 10.1016/j.dyepig.2019.108029.
- 1038 [44] L.-W. Ma, Z.-S. Huang, S. Wang, H. Meier, and D. Cao, "Impact of π -conjugation
1039 configurations on the photovoltaic performance of the quinoxaline-based organic
1040 dyes," *Dye. Pigment.*, vol. 145, pp. 126–135, Oct. 2017, doi:
1041 10.1016/j.dyepig.2017.05.054.
- 1042 [45] K. L. Vincent Joseph, N. T. Mary Rosana, R. Easwaramoorthi, J. Judith Vijaya, S.
1043 Karthikeyan, and J. K. Kim, "Output current enhancement of hexylthiophene
1044 functionalized D– π –extended–A triphenylamine in dye sensitized solar cells," *New J.*
1045 *Chem.*, vol. 43, no. 27, pp. 10834–10840, 2019, doi: 10.1039/C9NJ01970G.
- 1046 [46] G. Wang, J. Deng, X. Wang, J. Liu, Y. Chen, and B. Liu, "An electron donating controlling
1047 strategy for design several dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole based dyes with D–D–A
1048 structure in dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 23,
1049 pp. 20525–20536, Dec. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02414-6.
- 1050 [47] J. Jia, Y. Chen, L. Duan, Z. Sun, M. Liang, and S. Xue, "New D– π –A dyes incorporating
1051 dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (DTP)-based π -spacers for efficient dye-sensitized solar
1052 cells," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 72, pp. 45807–45817, 2017, doi: 10.1039/C7RA08965A.
- 1053 [48] U. Eiamprasert, J. Sudchanham, P. Surawatanawong, P. Pakawatpanurut, and S.
1054 Kiattisevi, "Additional donor bridge as a design approach for multi-anchoring dyes for
1055 highly efficient dye-sensitized solar cells," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 352,
1056 pp. 86–97, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2017.10.033.
- 1057 [49] W. Zhang *et al.*, "Computational Protocol for Precise Prediction of Dye-Sensitized Solar
1058 Cell Performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 7, pp. 3980–3987, Feb. 2020, doi:
1059 10.1021/acs.jpcc.9b10869.
- 1060 [50] S. Kar, N. Sizochenko, L. Ahmed, V. S. Batista, and J. Leszczynski, "Quantitative
1061 structure-property relationship model leading to virtual screening of fullerene
1062 derivatives: Exploring structural attributes critical for photoconversion efficiency of
1063 polymer solar cell acceptors," *Nano Energy*, vol. 26, pp. 677–691, Aug. 2016, doi:

- 1064 10.1016/j.nanoen.2016.06.011.
- 1065 [51] C.W. Yap, "No Title." p. PaDEL-descriptor: an open source software to calcu, 2011.
- 1066 [52] J. P. A. Martins and M. M. C. Ferreira, "QSAR modeling: um novo pacote computacional
1067 open source para gerar e validar modelos QSAR," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 4, pp. 554–
1068 560, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000400013.
- 1069 [53] D. Goldberg, "Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning," 1989.
- 1070 [54] "Metrics R." .
- 1071 [55] "Minitab." p. <https://www.minitab.com/pt-br/>, [Online]. Available:
1072 <https://www.minitab.com/pt-br/>.
- 1073 [56] I. RStudio, "No Title." p. <https://www.rstudio.com>, 2016.
- 1074 [57] Gilson Silvério da Rocha, "Modelos lineares mistos para dados longitudinais em ensaio
1075 fatorial com tratamento adicional," 2015.
- 1076 [58] "No Title." <https://rpubs.com/bensonsyd/385183>.
- 1077 [59] D. L. J. Alexander, A. Tropsha, and D. A. Winkler, "Beware of R² : Simple, Unambiguous
1078 Assessment of the Prediction Accuracy of QSAR and QSPR Models," *J. Chem. Inf.*
1079 *Model.*, vol. 55, no. 7, pp. 1316–1322, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.jcim.5b00206.
- 1080 [60] M. Liang and J. Chen, "Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells," *Chem. Soc.*
1081 *Rev.*, vol. 42, no. 8, p. 3453, 2013, doi: 10.1039/c3cs35372a.
- 1082 [61] Z.-S. Wu *et al.*, "New organic dyes with varied arylamine donors as effective co-
1083 sensitizers for ruthenium complex N719 in dye sensitized solar cells," *J. Power Sources*,
1084 vol. 451, p. 227776, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227776.
- 1085 [62] S.-M. Chang, C.-L. Lin, Y.-J. Chen, H.-C. Wang, W.-C. Chang, and L.-Y. Lin, "Improved
1086 photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells with ZnO films co-sensitized by
1087 metal-free organic sensitizer and N719 dye," *Org. Electron.*, vol. 25, pp. 254–260, Oct.
1088 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2015.06.041.
- 1089 [63] T. Duan *et al.*, "Triphenylamine-based organic dyes containing a 1,2,3-triazole bridge for
1090 dye-sensitized solar cells via a 'Click' reaction," *Dye. Pigment.*, vol. 94, no. 1, pp. 28–33,
1091 Jul. 2012, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.11.008.
- 1092 [64] Y. Ezhumalai *et al.*, "Metal-free branched alkyl tetrathienoacene (TTAR)-based

- 1093 sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5,
1094 no. 24, pp. 12310–12321, 2017, doi: 10.1039/C7TA01825H.
- 1095 [65] K. Ono, T. Yamaguchi, and M. Tomura, "Structure and Photovoltaic Properties of (E)-2-
1096 Cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]acrylic Acid Substituted by tert -Butyl Groups,"
1097 *Chem. Lett.*, vol. 39, no. 8, pp. 864–866, Aug. 2010, doi: 10.1246/cl.2010.864.
- 1098 [66] K. Srinivas *et al.*, "Novel 1,3,4-oxadiazole derivatives as efficient sensitizers for dye-
1099 sensitized solar cells: A combined experimental and computational study," *Synth. Met.*,
1100 vol. 161, no. 15–16, pp. 1671–1681, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.synthmet.2011.06.001.
- 1101 [67] K. R. J. Thomas, N. Kapoor, C.-P. Lee, and K.-C. Ho, "Organic Dyes Containing
1102 Pyrenylamine-Based Cascade Donor Systems with Different Aromatic π Linkers for Dye-
1103 Sensitized Solar Cells: Optical, Electrochemical, and Device Characteristics," *Chem. - An*
1104 *Asian J.*, vol. 7, no. 4, pp. 738–750, Apr. 2012, doi: 10.1002/asia.201100849.
- 1105 [68] K. R. J. Thomas, A. Venkateswararao, R. Balasaravanan, C.-T. Li, and K.-C. Ho, "Triazine-
1106 branched mono- and dianchoring organic dyes: Effect of acceptor arms on optical and
1107 photovoltaic properties," *Dye. Pigment.*, vol. 165, pp. 182–192, Jun. 2019, doi:
1108 10.1016/j.dyepig.2019.02.013.
- 1109 [69] Z. Wan *et al.*, "Influence of the antennas in starburst triphenylamine-based organic dye-
1110 sensitized solar cells: phenothiazine versus carbazole," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 10, p. 4507,
1111 2012, doi: 10.1039/c2ra01326f.
- 1112 [70] Z. Wan, C. Jia, Y. Duan, L. Zhou, Y. Lin, and Y. Shi, "Phenothiazine–triphenylamine based
1113 organic dyes containing various conjugated linkers for efficient dye-sensitized solar
1114 cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 48, p. 25140, 2012, doi: 10.1039/c2jm34682f.
- 1115 [71] Z. Wu, Z. An, X. Chen, and P. Chen, "Cyclic Thiourea/Urea Functionalized
1116 Triphenylamine-Based Dyes for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells," *Org.*
1117 *Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 1456–1459, Apr. 2013, doi: 10.1021/ol4001685.
- 1118 [72] "No Title." [https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-](https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/partial-least-squares-regression/what-is-partial-least-squares-regression/)
1119 [statistics/regression/supporting-topics/partial-least-squares-regression/what-is-partial-](https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/partial-least-squares-regression/what-is-partial-least-squares-regression/)
1120 [least-squares-regression/](https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/supporting-topics/partial-least-squares-regression/what-is-partial-least-squares-regression/).
- 1121 [73] L. H. Hall and L. B. Kier, "Electrotopological State Indices for Atom Types: A Novel
1122 Combination of Electronic, Topological, and Valence State Information," *J. Chem. Inf.*
1123 *Comput. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 1039–1045, Nov. 1995, doi: 10.1021/ci00028a014.

- [74] Thyago Rezende, "RMSE ou MAE? Como avaliar meu modelo de machine learning?," 2018. <https://www.linkedin.com/pulse/rmse-ou-mae-como-avaliar-meu-modelo-de-machine-learning-rezende/?originalSubdomain=pt>.
- [75] Y. Adachi *et al.*, "Direct comparison of dithienosilole and dithienogermole as π -conjugated linkers in photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 44, pp. 16671–16678, 2019, doi: 10.1039/C9DT02600B.
- [76] P. Brogdon, H. Cheema, and J. H. Delcamp, "Low-Recombination Thieno[3,4-b]thiophene-Based Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells with Panchromatic Photoresponses," *ChemSusChem*, vol. 10, no. 18, pp. 3624–3631, Sep. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701259.
- [77] A. R. Marri, F. A. Black, J. Mallows, E. A. Gibson, and J. Fielden, "Pyridinium p-DSSC dyes: An old acceptor learns new tricks," *Dye. Pigment.*, vol. 165, pp. 508–517, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.02.044.
- [78] D. Patil *et al.*, "A new class of triphenylamine-based novel sensitizers for DSSCs: a comparative study of three different anchoring groups," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 14, pp. 11555–11564, 2018, doi: 10.1039/C8NJ01029C.
- [79] I. Pecnikaj *et al.*, "Fluorous molecules for dye-sensitized solar cells: synthesis and properties of di-branched, di-anchoring organic sensitizers containing fluorene subunits," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 15, pp. 7729–7738, 2017, doi: 10.1039/C7NJ01516J.
- [80] N. Zhou *et al.*, "Metal-Free Tetrathienoacene Sensitizers for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 13, pp. 4414–4423, Apr. 2015, doi: 10.1021/ja513254z.

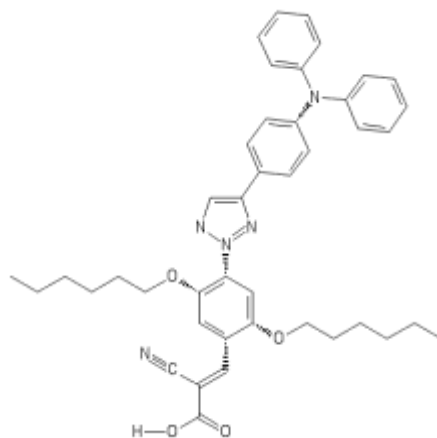
1153 **8 ANEXOS (MATERIAL REPRODUZIDO DE REFERÊNCIA)**

1154

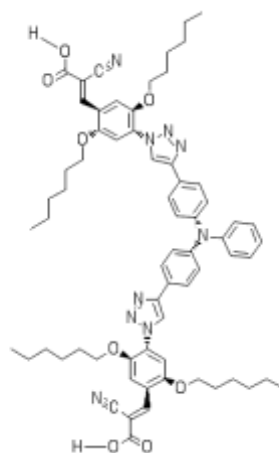
1155 Anexo I – Fórmulas dos Corantes

Corante	Estrutura
Dye 01	
Dye 02	
Dye 03	
Dye 04	

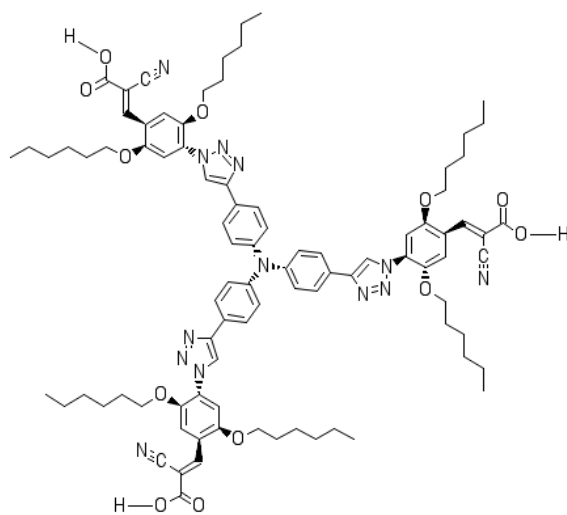
Dye 05

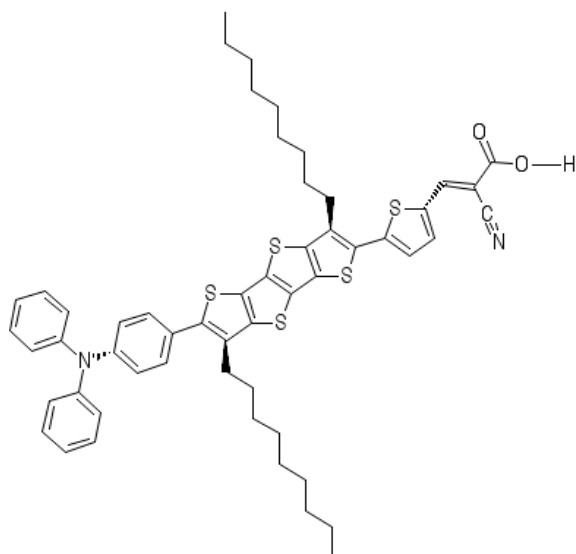


Dye 06

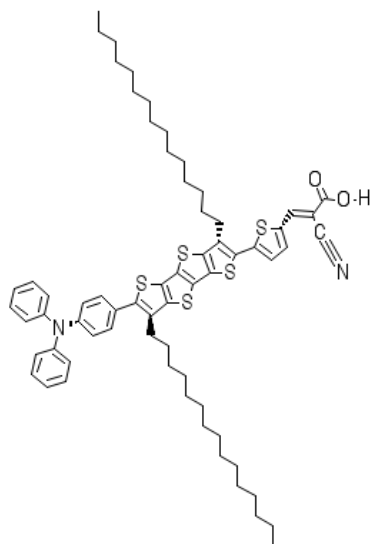


Dye 07

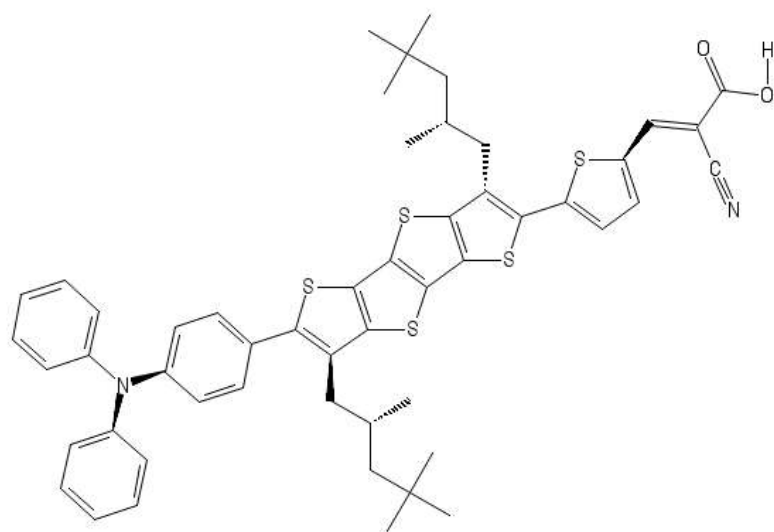




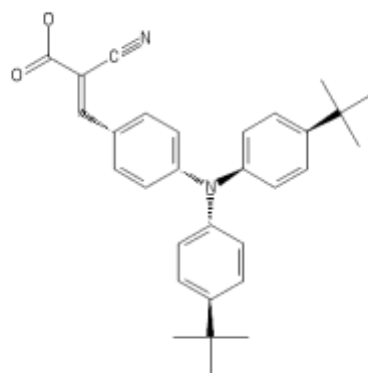
Dye 08



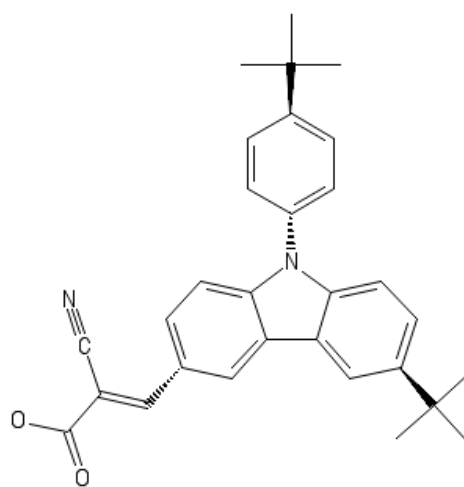
Dye 09



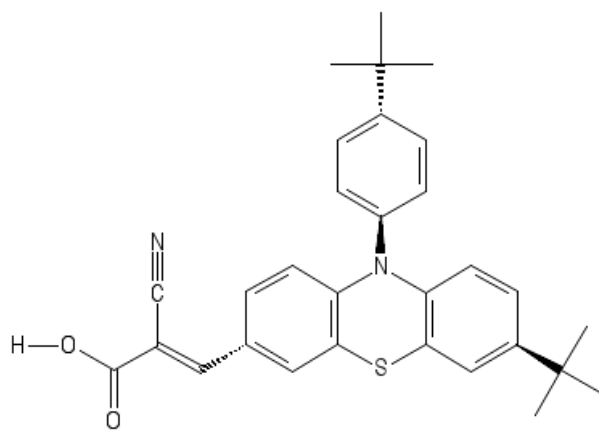
Dye 10



Dye 11



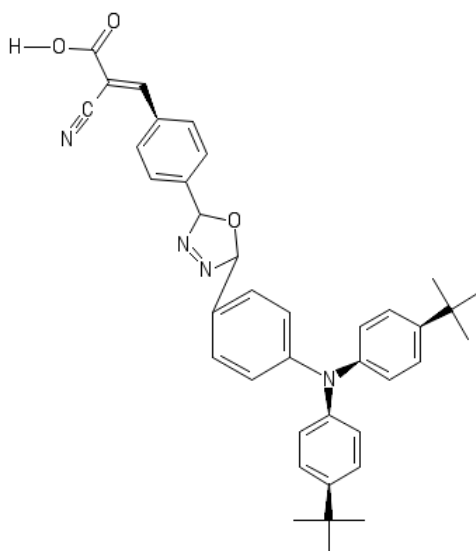
Dye 12



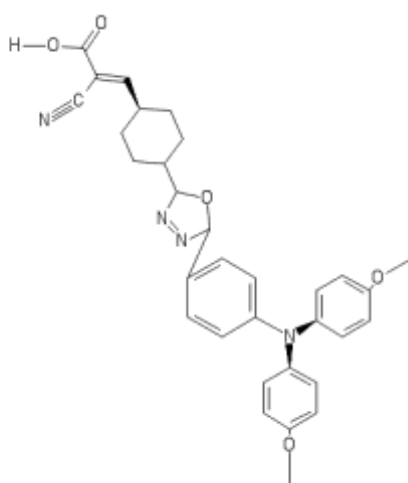
Dye 13

Dye 15

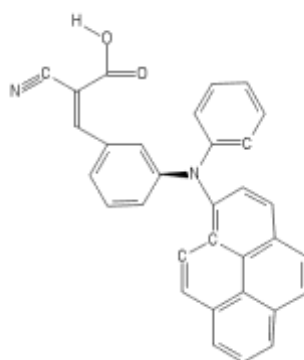
Dye 16



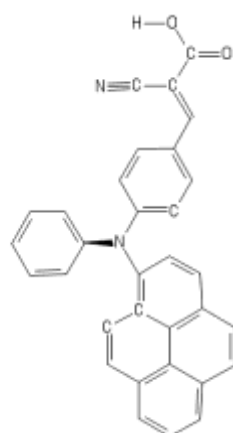
Dye 18



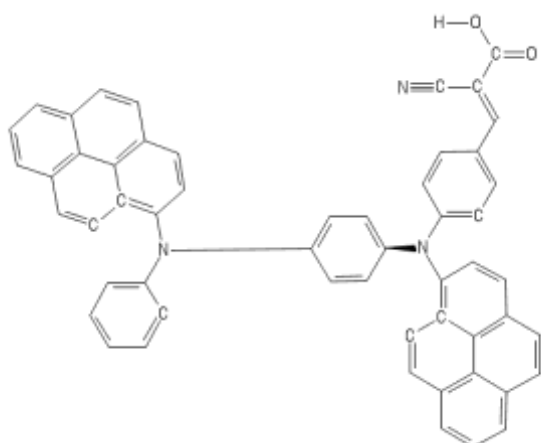
Dye 19



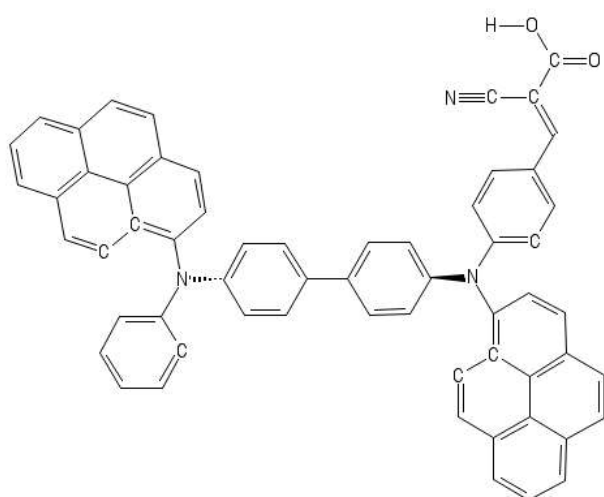
Dye 20

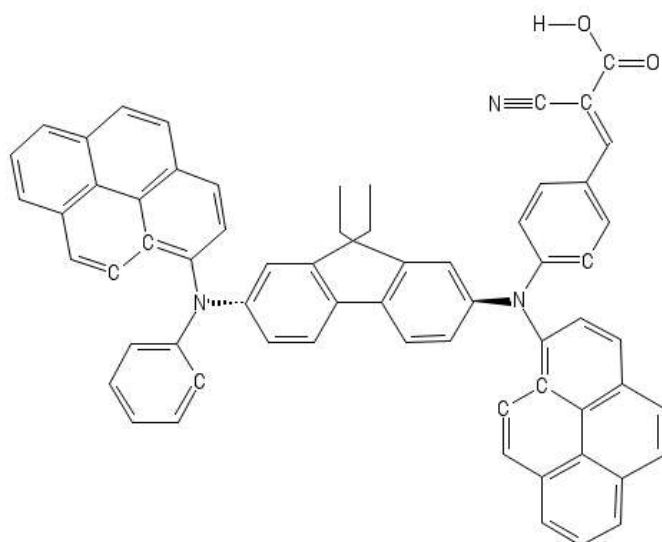


Dye 21

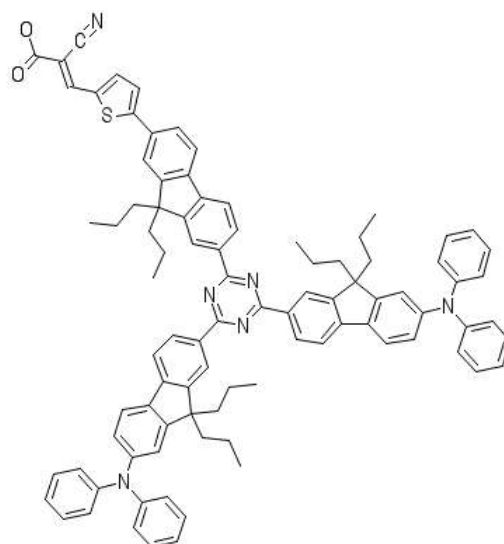


Dye 22

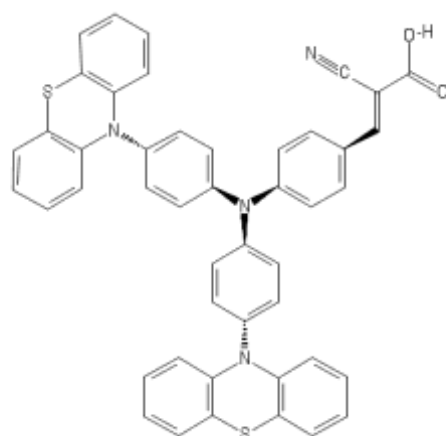




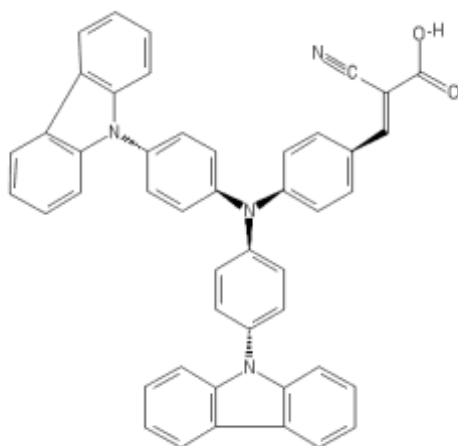
Dye 23



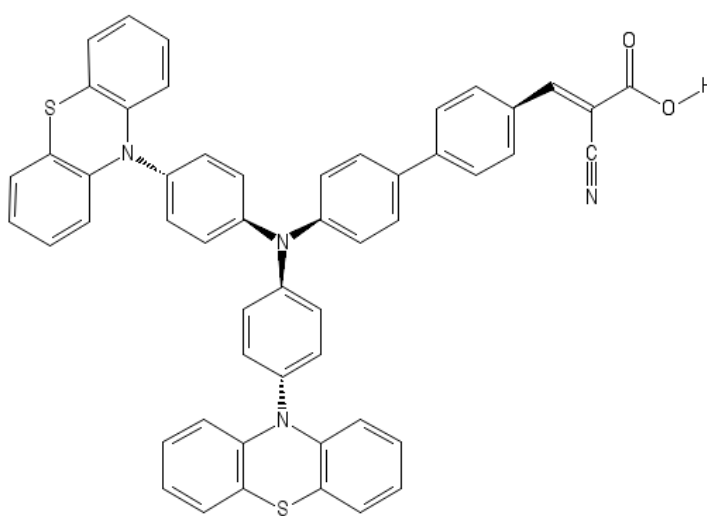
Dye 24



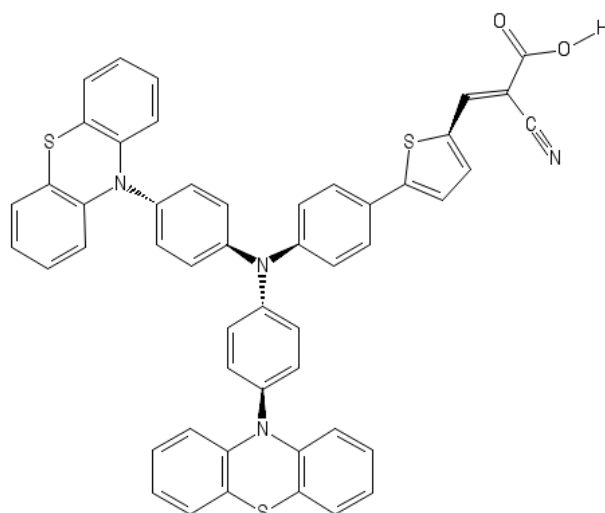
Dye 25



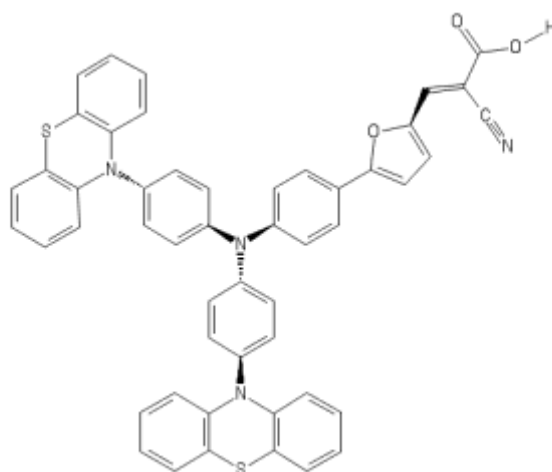
Dye 26



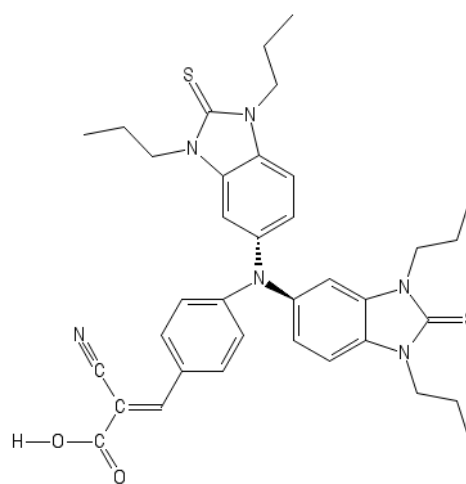
Dye 27



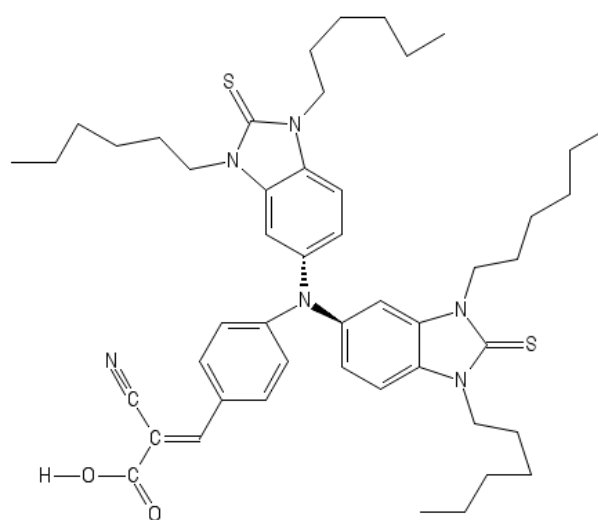
Dye 28



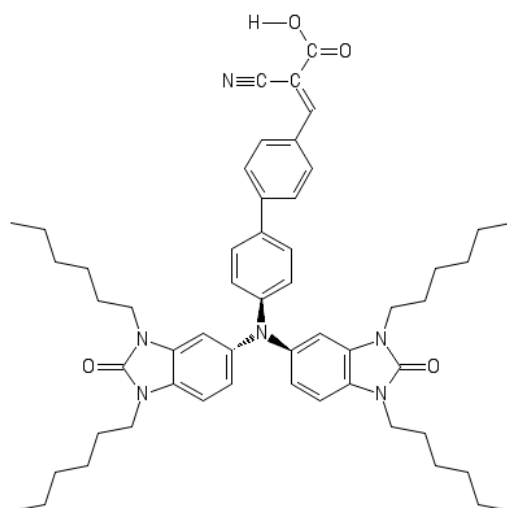
Dye 29



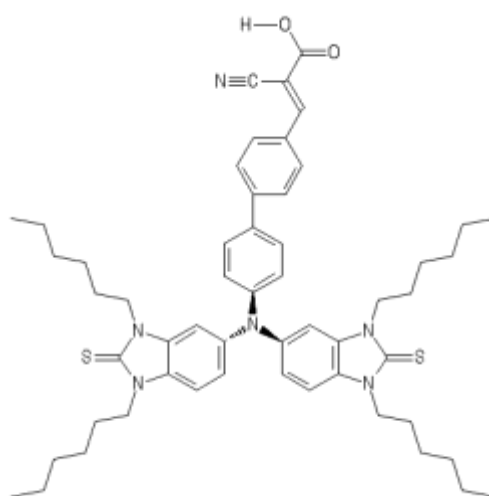
Dye 30



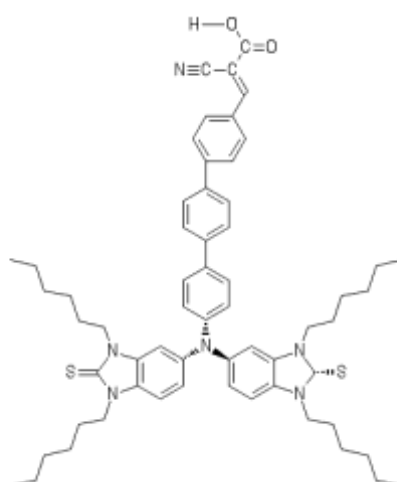
Dye 31



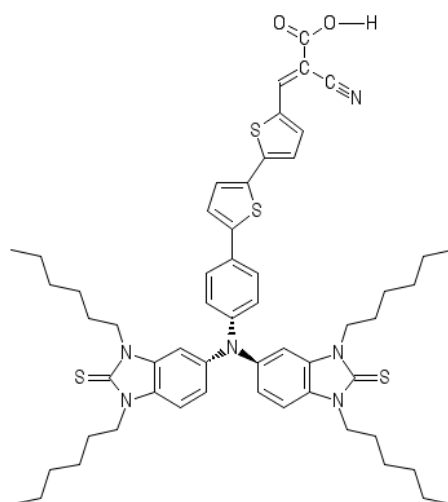
Dye 32



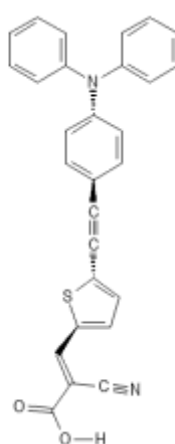
Dye 33



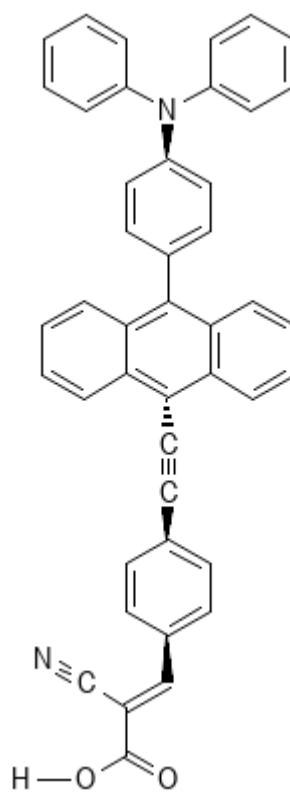
Dye 34



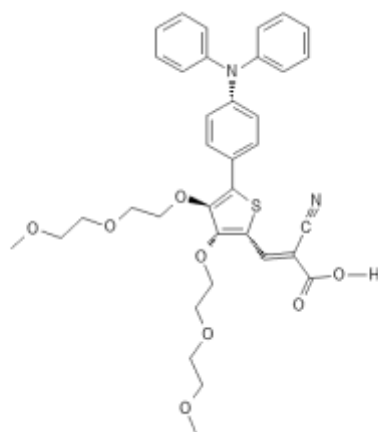
Dye 35



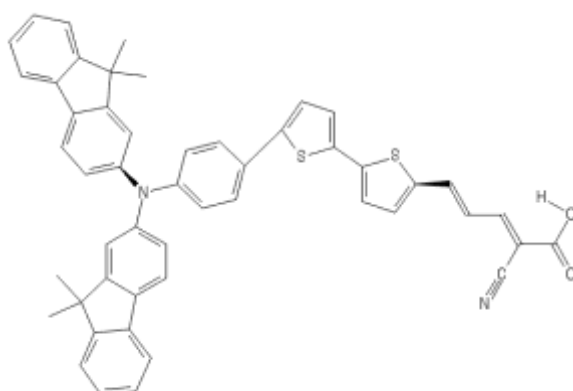
Dye 36



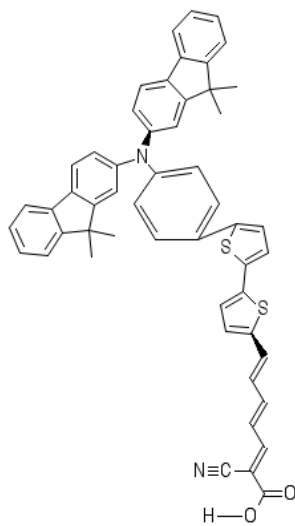
Dye 37



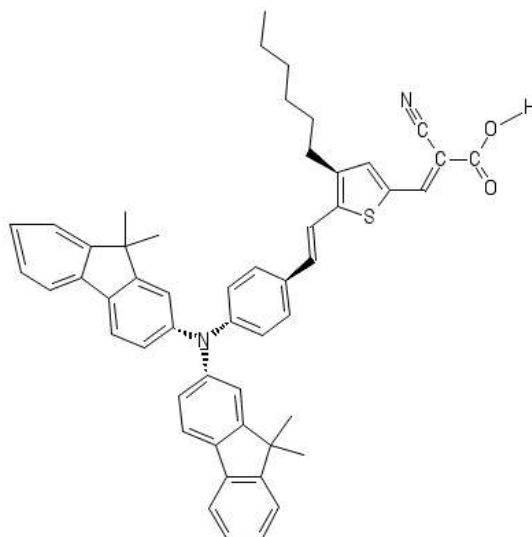
Dye 38



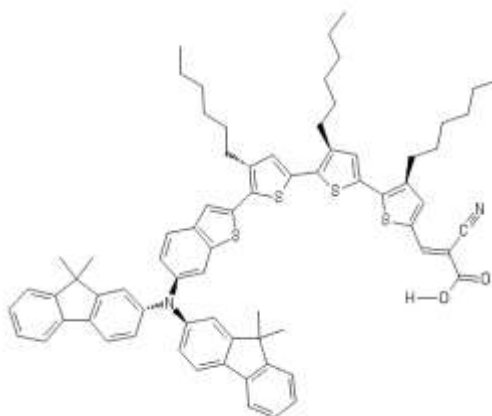
Dye 39



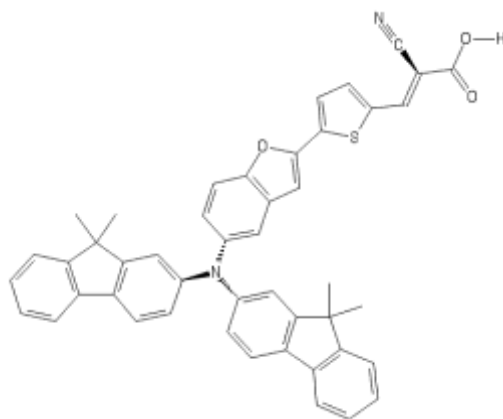
Dye 40



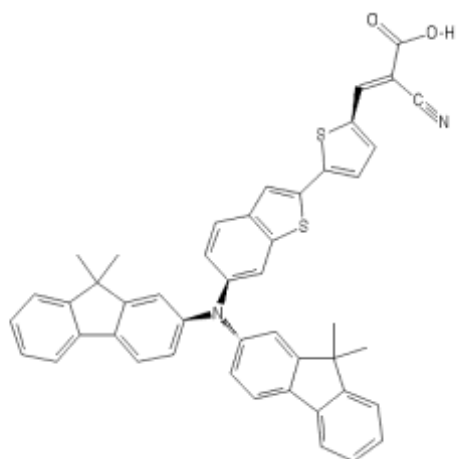
Dye 41

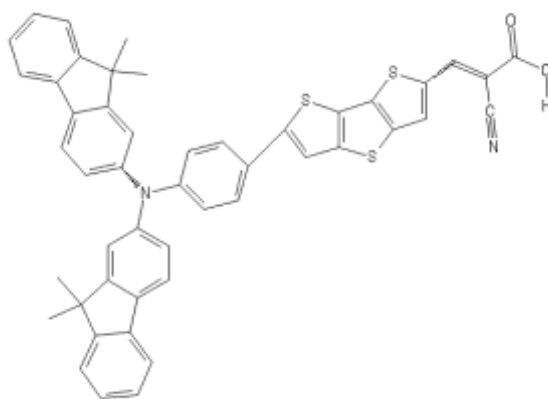


Dye 42

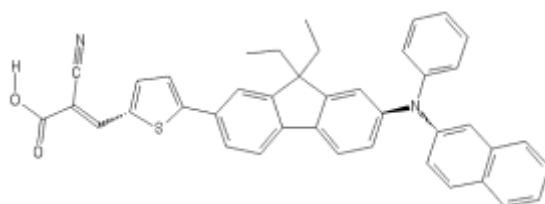


Dye 43

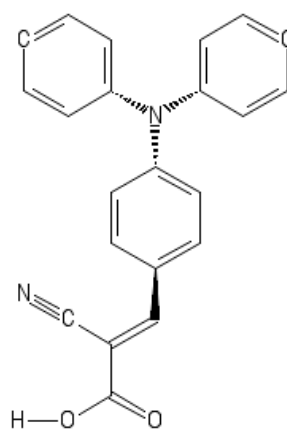




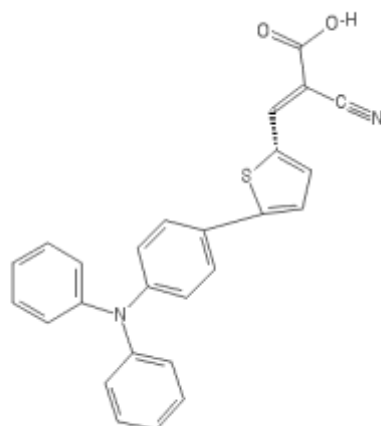
Dye 47



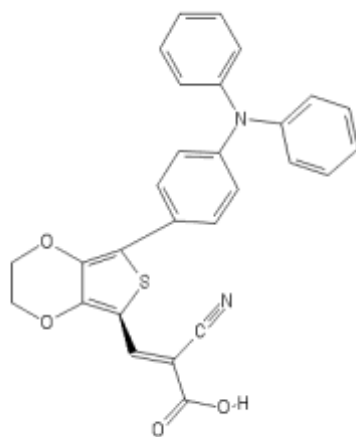
Dye 48



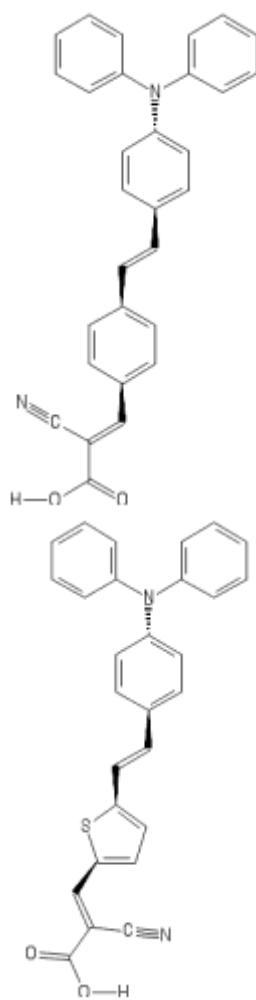
Dye 49



Dye 50

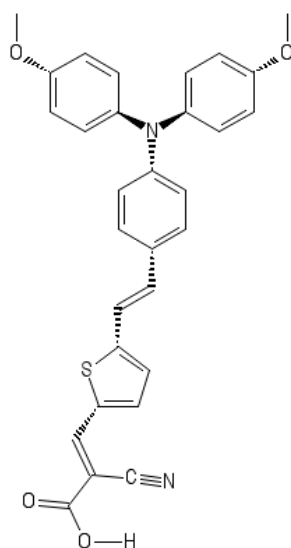


Dye 51

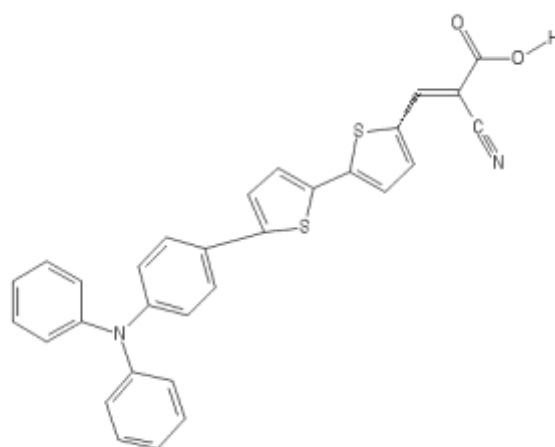


Dye 52

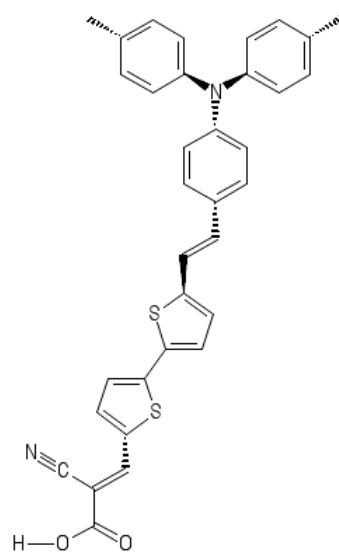
Dye 53



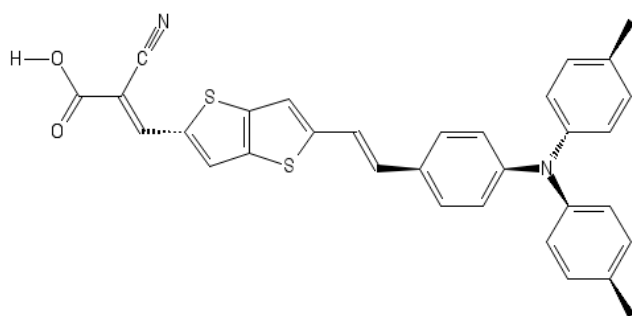
Dye 54



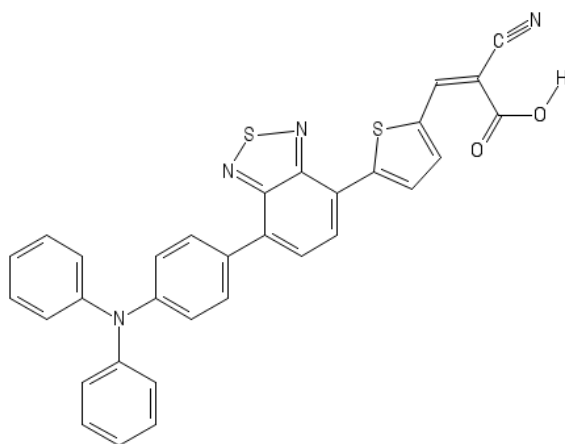
Dye 55



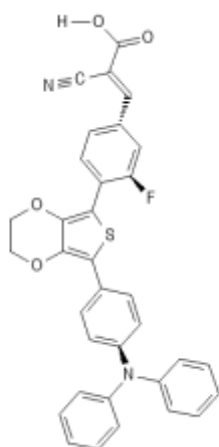
Dye 56



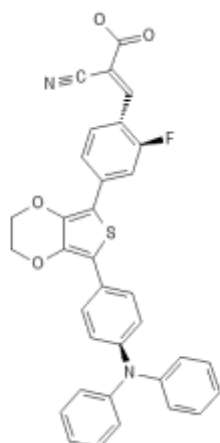
Dye 57



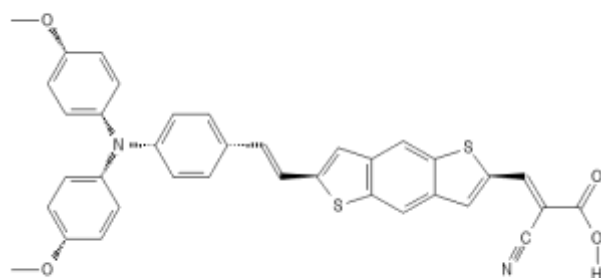
Dye 58



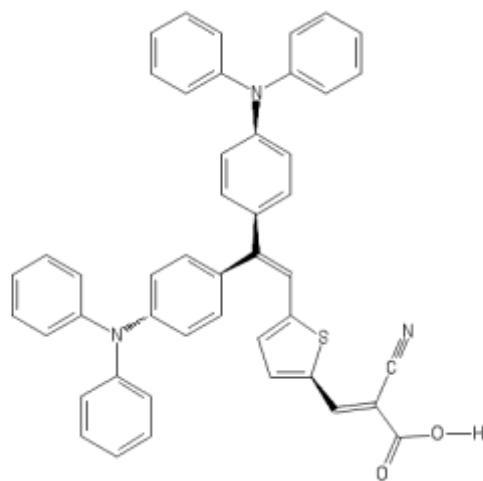
Dye 59



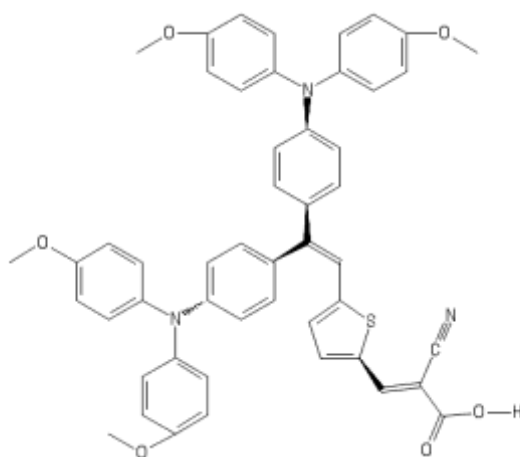
Dye 60



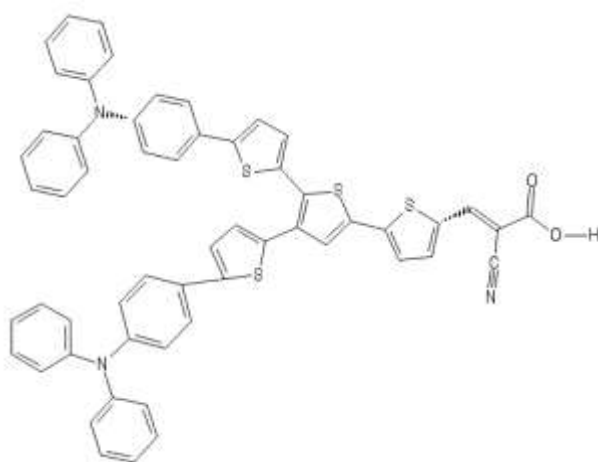
Dye 61



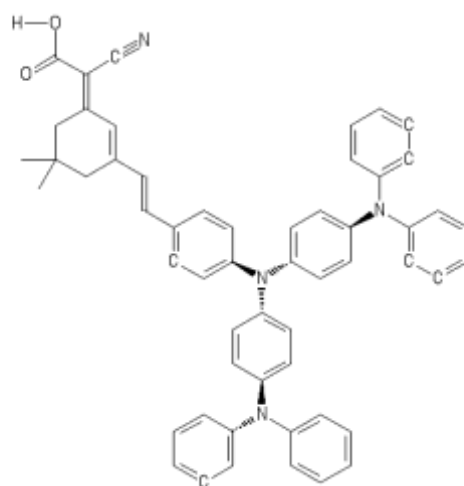
Dye 62



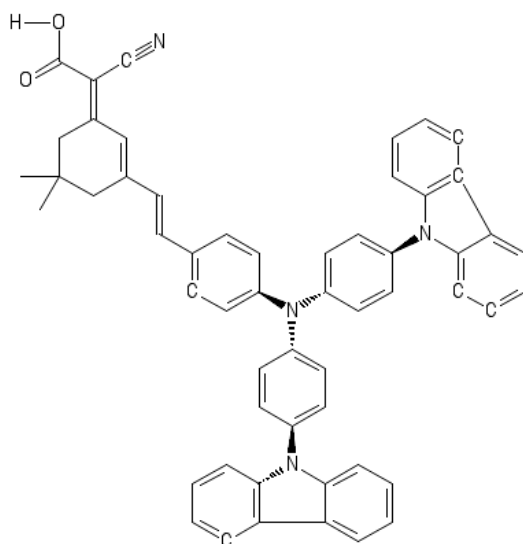
Dye 63



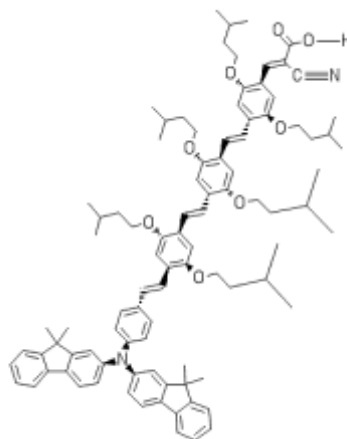
Dye 64



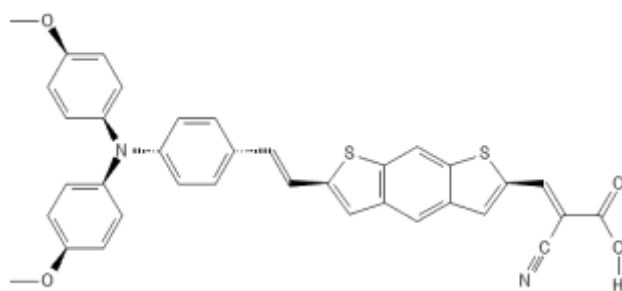
Dye 65



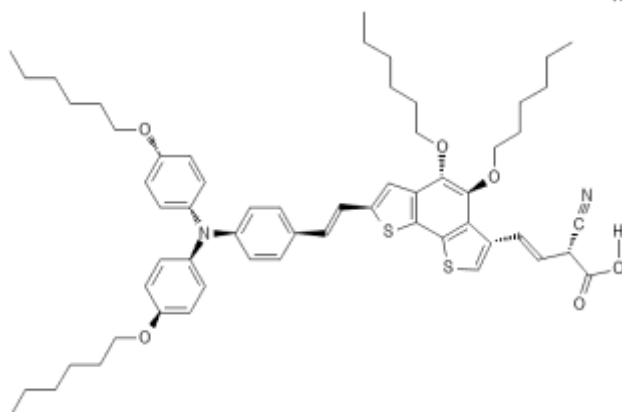
Dye 66



Dye 67

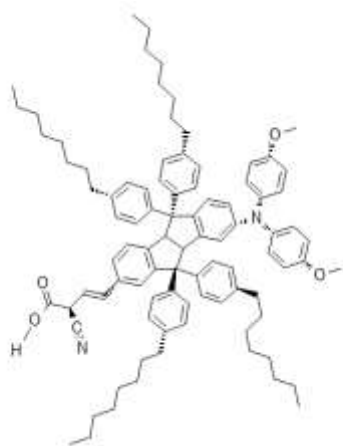


Dye 68

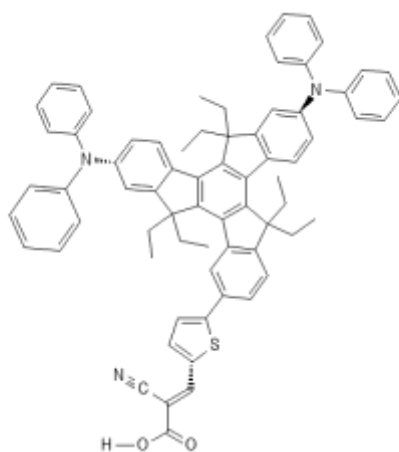


Dye 69

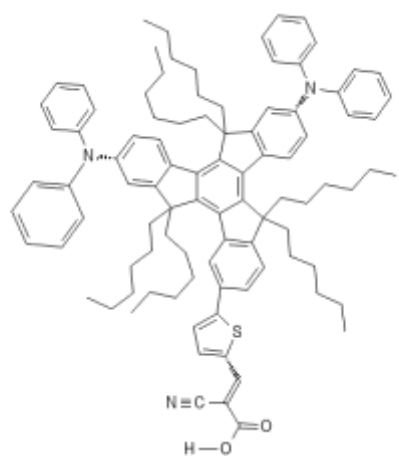
Dye 70



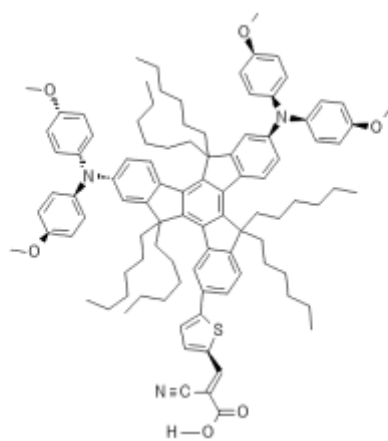
Dye 71



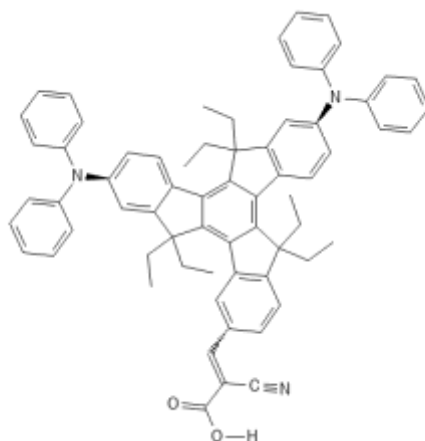
Dye 72



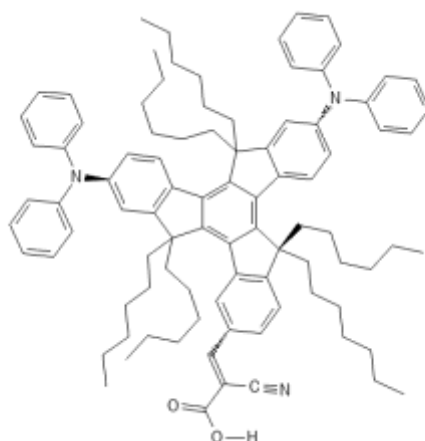
Dye 73



Dye 74



Dye 75



1156

1157 Anexo II – Descritores usados no modelo 1

Corante	PCE (%)	nF	AATSC0p	AATSC5p	nsssCH	minHAvin	nF12HeteroRing	JGI8
Dye01	4,3	0	0,232218	-0,01245	0	0,64781	0	0,006681
Dye02	5,3	0	0,322148	-0,00037	0	0,546633	0	0,009384
Dye03	2,83	0	0,265284	-0,02181	0	0,650821	0	0,007614
Dye04	3,38	0	0,257437	0,000436	0	0,658708	0	0,007023
Dye05	3	0	0,235465	0,007761	0	0,674386	0	0,007934
Dye06	2,13	0	0,228995	0,011646	0	0,687541	0	0,007928
Dye07	1,58	0	0,228502	0,011098	0	0,682679	0	0,007826
Dye08	7,6	0	0,356807	0,019679	2	0,520872	0	0,009257
Dye09	9,02	0	0,335489	0,035291	0	0,526114	0	0,008315
Dye10	10,21	0	0,361217	-0,01876	4	0,518981	0	0,012614
Dye11	3,37	0	0,239762	-0,01215	0	0,626423	0	0,01284
Dye12	2,68	0	0,240037	0,001293	0	0,620532	0	0,015955
Dye13	2,52	0	0,28248	0,012111	0	0,607185	0	0,015924
Dye14	2,79	0	0,224016	0,001588	0	0,66883	0	0,007996
Dye15	3,11	0	0,228583	0,015522	0	0,667287	0	0,008216
Dye16	3,08	0	0,231626	0,00938	0	0,665902	0	0,006999
Dye17	3,21	0	0,235045	-0,00081	0	0,663131	0	0,011043
Dye18	2,85	0	0,226522	0,003335	0	0,672074	0	0,006999
Dye19	0,51	0	0,230139	-0,02141	0	0,644028	0	0,008868

Dye20	2,29	0	0,230139	-0,02339	0	0,640972	0	0,007867
Dye21	2,88	0	0,230124	-0,0265	0	0,643038	0	0,007974
Dye22	4,28	0	0,231245	-0,02561	0	0,642083	0	0,007435
Dye23	3,89	0	0,23687	-0,02919	0	0,632143	0	0,007975
Dye24	2,88	0	0,256558	-0,03084	0	0,570669	0	0,009716
Dye25	4,54	0	0,286881	-0,03691	0	0,641042	0	0,009721
Dye26	3,26	0	0,229371	-0,03507	0	0,645104	0	0,010251
Dye27	4,9	0	0,282115	-0,03289	0	0,636292	0	0,009553
Dye28	6,02	0	0,307632	-0,04971	0	0,592671	0	0,008765
Dye29	6,79	0	0,282323	-0,02935	0	0,720243	0	0,008765
Dye30	4,51	0	0,295516	-0,06274	0	0,626573	0	0,008755
Dye31	4,94	0	0,280381	-0,0072	0	0,613941	0	0,00853
Dye32	4,73	0	0,232281	0,001056	0	0,630035	0	0,00816
Dye33	5,33	0	0,278954	-0,00862	0	0,61998	0	0,00816
Dye34	4,44	0	0,277529	-0,00966	0	0,624151	0	0,007702
Dye35	7,29	0	0,319773	-0,01547	0	0,567011	0	0,007694
Dye36	5	0	0,277896	-0,02289	0	0,6088	0	0,005591
Dye37	6,78	0	0,233154	-0,01724	0	0,647051	0	0,009178
Dye38	5,36	0	0,266309	0,012639	0	0,665101	0	0,008191
Dye39	8	0	0,293903	-0,04436	0	0,470469	0	0,008473
Dye40	4,8	0	0,292506	-0,04292	0	0,435189	0	0,007884
Dye41	5,4	0	0,270081	-0,03064	0	0,399287	0	0,007891
Dye42	8,6	0	0,317145	-0,01846	0	0,51355	0	0,008921
Dye43	6,7	0	0,269284	-0,03459	1	0,589183	0	0,009565
Dye44	7,4	0	0,296984	-0,03775	0	0,574234	0	0,009565
Dye45	5,5	0	0,295394	-0,02698	0	0,409673	0	0,008955
Dye46	4,5	0	0,26664	-0,04567	0	0,616339	0	0,010456
Dye47	8	0	0,319753	-0,04664	0	0,559126	0	0,008041
Dye48	5,2	0	0,27273	-0,02862	0	0,576446	0	0,00844
Dye49	2,5	0	0,231663	-0,01853	0	0,640972	0	0,009602
Dye50	5,2	0	0,282898	-0,04509	0	0,592876	0	0,00703
Dye51	7,3	0	0,278363	-0,07236	0	0,652806	0	0,00971
Dye52	9,1	0	0,235445	-0,00062	0	0,485031	0	0,006681
Dye53	5,9	0	0,281227	-0,01134	0	0,455028	0	0,005591
Dye54	6,9	0	0,278197	-0,0034	0	0,462486	0	0,005225
Dye55	6,2	0	0,318232	-0,05092	0	0,580466	0	0,007249
Dye56	7	0	0,313785	0,001829	0	0,419493	0	0,006668
Dye57	6,6	0	0,317109	0,002211	0	0,419552	0	0,008135
Dye58	3,8	0	0,302837	-0,02108	0	0,603064	0	0,008808
Dye59	7	1	0,274924	-0,05732	0	0,692773	0	0,00887
Dye60	8,22	1	0,274924	-0,05912	0	0,720898	0	0,009842
Dye61	5,14	0	0,306675	0,009557	0	0,429623	1	0,007879
Dye62	5,4	0	0,26504	-0,01152	0	0,46013	0	0,009092
Dye63	7,2	0	0,263049	-0,00087	0	0,475046	0	0,007692
Dye64	6	0	0,326613	-0,02161	0	0,571121	0	0,006642
Dye65	2,9	0	0,239107	-0,0208	0	0,458783	0	0,010093

Dye66	6	0	0,236871	-0,03139	0	0,458783	0	0,00947
Dye67	7	0	0,242224	0,028364	6	0,458669	0	0,009427
Dye68	3,63	0	0,306675	0,009342	0	0,429623	1	0,007879
Dye69	5,6	0	0,280609	0,025079	1	0,417158	1	0,007256
Dye70	7,12	0	0,24406	0,028865	3	0,474235	0	0,00964
Dye71	3,9	0	0,263087	-0,01114	0	0,56163	0	0,010213
Dye72	4,27	0	0,258741	0,019965	0	0,534269	0	0,009413
Dye73	3,61	0	0,255112	0,018057	0	0,539791	0	0,008969
Dye74	5,45	0	0,244029	-0,01096	0	0,581563	0	0,010717
Dye75	3,64	0	0,244383	0,021346	0	0,534539	0	0,00957

1158

1159 Anexo III – Descritores de Espectros usados nos modelos 2, 3 e 4

Corante	I _{306,012}	I _{326,452906}	I _{364,32866}	I _{365,531}	I _{368,53707}	I _{395,59118}	I _{524,24850}	I _{524,850}
Dye01	0,370423	0,245086	0,855631	0,909869	0,995245	0,1984	0,016447	0,016363
Dye02	0,397124	0,405876	0,179046	0,186142	0,206143	0,093898	0,074115	0,072545
Dye03	0,591732	0,88488	0,212817	0,202851	0,181728	0,10811	0,052657	0,051947
Dye04	0,443029	0,648717	0,183872	0,178111	0,166482	0,190096	0,029591	0,029356
Dye05	0,44989	0,386539	0,929483	0,878539	0,727898	0,136515	0,015932	0,015852
Dye06	0,483525	0,510693	0,795986	0,750312	0,625782	0,133759	0,01637	0,016287
Dye07	0,46627	0,479433	0,961487	0,950755	0,930287	0,457644	0,02316	0,02303
Dye08	0,399109	0,311704	0,172034	0,162636	0,143494	0,167379	0,358485	0,375399
Dye09	0,39153	0,311996	0,165755	0,157095	0,139633	0,179061	0,372593	0,390359
Dye10	0,425299	0,348977	0,239516	0,224385	0,192363	0,174951	0,990271	0,978325
Dye11	0,67204	0,258631	0,209104	0,217633	0,244358	0,973837	0,022682	0,022554
Dye12	0,541582	0,336798	0,951205	0,906097	0,761831	0,149164	0,019602	0,019508
Dye13	0,45544	0,237191	0,469571	0,508712	0,626994	0,362037	0,024125	0,024007
Dye14	0,376073	0,233782	0,124693	0,125872	0,130511	0,430727	0,020933	0,020783
Dye15	0,45232	0,244999	0,124611	0,124735	0,126691	0,343548	0,021715	0,021554
Dye16	0,456951	0,245552	0,124444	0,124504	0,126297	0,337776	0,021789	0,021628
Dye17	0,47359	0,251269	0,125622	0,12557	0,127095	0,333225	0,022057	0,021894
Dye18	0,436774	0,256126	0,123451	0,12465	0,12926	0,420436	0,02086	0,02071
Dye19	0,885818	0,376177	0,636349	0,604165	0,523425	0,133288	0,020756	0,020661
Dye20	0,40946	0,26624	0,421592	0,429258	0,464162	0,637865	0,022737	0,022611
Dye21	0,679359	0,982099	0,902105	0,910646	0,89971	0,227507	0,022208	0,022094
Dye22	0,740743	0,442842	0,97067	0,98363	0,999041	0,50103	0,026438	0,026294
Dye23	0,556254	0,385151	0,963421	0,975833	0,997625	0,466035	0,024152	0,02402
Dye24	0,722864	0,550772	0,452711	0,418725	0,349027	0,164026	0,027871	0,027663
Dye25	0,995353	0,487404	0,245432	0,253931	0,282247	0,495245	0,024568	0,024448
Dye26	0,732899	0,852648	0,374781	0,376112	0,388675	0,899166	0,034172	0,033995
Dye27	0,915717	0,709439	0,874746	0,818458	0,671992	0,154634	0,024423	0,02431
Dye28	0,784302	0,477627	0,125011	0,123039	0,118944	0,131602	0,034102	0,033799
Dye29	0,855644	0,505934	0,130825	0,127972	0,121814	0,110093	0,040263	0,03985
Dye30	0,637834	0,609241	0,644526	0,649054	0,688427	0,427959	0,023745	0,023614
Dye31	0,645457	0,6125	0,638543	0,644005	0,685351	0,42795	0,023912	0,023781

Dye32	0,396797	0,59719	0,841488	0,782385	0,634695	0,135001	0,017787	0,0177
Dye33	0,645457	0,6125	0,638543	0,644005	0,685351	0,42795	0,023912	0,023781
Dye34	0,336841	0,600444	0,506559	0,46317	0,372824	0,100363	0,01353	0,013461
Dye35	0,335397	0,422146	0,34114	0,315298	0,258924	0,089167	0,079903	0,078132
Dye36	0,346674	0,205353	0,095238	0,093648	0,090756	0,121763	0,027703	0,027442
Dye37	0,680173	0,476878	0,171606	0,171873	0,172708	0,22882	0,030579	0,030358
Dye38	0,669807	0,407466	0,152059	0,14566	0,132133	0,087496	0,056662	0,05578
Dye39	0,308802	0,466995	0,302857	0,295387	0,28676	0,120073	0,564547	0,537688
Dye40	0,249029	0,387707	0,291311	0,286155	0,282789	0,121658	0,095742	0,093409
Dye41	0,362011	0,59697	0,551188	0,514313	0,427368	0,135243	0,030086	0,029813
Dye42	0,428933	0,395058	0,51669	0,484886	0,423151	0,542467	0,954504	0,932994
Dye43	0,40478	0,723088	0,391752	0,362112	0,300935	0,101924	0,019007	0,01892
Dye44	0,349808	0,303284	0,276379	0,257381	0,218561	0,119119	0,035503	0,035116
Dye45	0,403228	0,560436	0,739237	0,709432	0,618939	0,164483	0,055596	0,054806
Dye46	0,460774	0,793006	0,268412	0,269834	0,281004	0,174707	0,076059	0,07464
Dye47	0,300393	0,309926	0,354433	0,352693	0,357261	0,122492	0,655519	0,68649
Dye48	0,499253	0,44138	0,391492	0,361289	0,298721	0,118351	0,055443	0,054629
Dye49	0,553418	0,235238	0,248406	0,261817	0,303792	0,786975	0,022161	0,022041
Dye50	0,512257	0,297978	0,10186	0,099003	0,092936	0,077408	0,044573	0,043967
Dye51	0,599353	0,368446	0,126038	0,121554	0,112016	0,080985	0,051258	0,050506
Dye52	0,322909	0,216784	0,379613	0,412175	0,512703	0,41327	0,015934	0,015844
Dye53	0,364534	0,202067	0,099506	0,096481	0,090517	0,097498	0,029728	0,029411
Dye54	0,558205	0,289069	0,135814	0,129049	0,114931	0,068248	0,073491	0,071979
Dye55	0,456873	0,262373	0,208674	0,216623	0,22712	0,071491	0,753617	0,785698
Dye56	0,390843	0,280093	0,108362	0,111656	0,122713	0,072211	0,805315	0,836565
Dye57	0,351013	0,191944	0,128201	0,130176	0,128774	0,048616	0,443021	0,421965
Dye58	0,756119	0,472599	0,230998	0,241561	0,274675	0,237738	0,260176	0,249943
Dye59	0,382103	0,270359	0,154537	0,158478	0,171124	0,824142	0,020497	0,020366
Dye60	0,360158	0,244087	0,108415	0,109098	0,111946	0,291876	0,021993	0,021826
Dye61	0,401417	0,179376	0,22385	0,21703	0,192098	0,086055	0,035135	0,034668
Dye62	0,980874	0,583062	0,181336	0,172046	0,152479	0,081339	0,085947	0,083762
Dye63	0,993188	0,486093	0,144567	0,140385	0,131683	0,127715	0,029025	0,028783
Dye64	0,793678	0,663325	0,553448	0,52983	0,485178	0,999517	0,061842	0,061099
Dye65	0,999165	0,784122	0,747568	0,748185	0,719821	0,165984	0,021695	0,02159
Dye66	0,806903	0,849225	0,781506	0,73481	0,612324	0,157361	0,025814	0,025693
Dye67	0,166159	0,168925	0,308921	0,312864	0,334827	0,807462	0,014875	0,014777
Dye68	0,406155	0,19631	0,195857	0,206342	0,238733	0,931285	0,016458	0,016354
Dye69	0,364962	0,179279	0,183344	0,19237	0,220299	0,977915	0,016698	0,016591
Dye70	0,925447	0,609505	0,13832	0,134677	0,126328	0,080005	0,024278	0,024181
Dye71	0,751083	0,676423	0,378069	0,36021	0,325906	0,555592	0,028031	0,027852
Dye72	0,753815	0,68469	0,371513	0,3544	0,321593	0,555179	0,028158	0,027978
Dye73	0,844324	0,82317	0,265203	0,250763	0,220569	0,130052	0,025822	0,025631
Dye74	0,833517	0,752352	0,314918	0,293726	0,249557	0,094417	0,017993	0,017909
Dye75	0,811745	0,789362	0,27846	0,260858	0,223919	0,089109	0,017545	0,017464

1161 Anexo IV – Outros Descritores usados nos modelos 2, 3 e 4

Corante	MDEC.22	VE3_DzZ	MATS1e	C1SP2	naaN	nHBint7	nHBint10	WPATH
Dye01	0	-11,05001107	-0,015128848	1	0	0	0	4202
Dye02	0	-13,05262496	-0,009025375	1	0	0	0	13889
Dye03	0	-24,1120703	0,027342123	3	1	1	0	20157
Dye04	0	-404,5545434	0,02518291	6	5	1	0	30461
Dye05	0	-209,1912475	-0,009518208	1	0	1	0	11431
Dye06	0	-242,5094056	-0,035886154	1	0	2	0	46196
Dye07	0	-276,6166264	0,051020255	4	4	3	0	104961
Dye08	0	-10,25631482	0,010152899	1	0	0	1	20126
Dye09	0	-27,33879317	-0,001389356	1	0	0	1	35196
Dye10	0	-11,92828504	-0,004410954	1	0	0	1	17393
Dye11	21,36173822	-7,286287075	-0,027329444	1	0	0	0	3658
Dye12	15,40520838	-11,03141964	-0,029446299	1	0	0	0	3397
Dye13	14,96231318	-8,183718949	-0,029479097	1	0	1	0	3680
Dye14	31,51426652	-6,136523723	-0,006914588	3	2	0	0	5145
Dye15	25,44732552	-6,34421629	0,003577168	3	2	0	0	5927
Dye16	30,25932399	-7,107276037	0,012053591	3	2	0	0	6809
Dye17	25,44732552	-7,456078714	0,024838118	3	2	0	0	8657
Dye18	25,44732552	-6,398765075	-0,026668096	3	2	0	0	6809
Dye19	0	-21,01436475	-0,023821472	1	0	1	0	3732
Dye20	0	-19,69549724	-0,019387503	1	0	0	0	3893
Dye21	0	-29,57109407	-0,010890668	1	0	0	0	14700
Dye22	36,17663799	-4,072077393	-0,046501958	1	0	0	0	20964
Dye23	35,97674294	-3,196466633	-0,046501958	1	0	0	0	22781
Dye24	0	-359,2982558	0,015800057	4	3	0	0	61818
Dye25	0	-185,6612942	-0,031262599	1	0	0	0	12338
Dye26	0	-181,0650149	-0,027249927	1	0	0	0	11260
Dye27	0	-6,271919235	-0,023776748	1	0	0	0	17029
Dye28	0	-202,4722826	-0,029268091	1	0	0	0	16049
Dye29	0	-198,8935444	-0,030973481	1	0	0	0	16049
Dye30	31,72591867	-160,4076851	-0,015221503	1	0	0	0	7634
Dye31	0	-215,3073545	0,019186024	1	0	0	0	14898
Dye32	0	-14,7085802	0,005569621	1	0	0	0	20013
Dye33	0	-14,34323661	0,021261944	1	0	0	0	20013
Dye34	0	-7,662014339	0,023048674	1	0	0	0	26664
Dye35	0	-11,36621328	0,018846789	1	0	0	0	23951
Dye36	19,6302121	-5,244814888	-0,036420486	1	0	0	0	3787
Dye37	27,56501507	-122,7824539	-0,019967054	1	0	0	0	9585
Dye38	17,67376397	-12,77841575	-0,038594068	1	0	1	1	8829
Dye39	0	-6,246438363	-0,021399243	1	0	1	1	14570
Dye40	0	-4,126513305	-0,019595689	1	0	0	0	16667
Dye41	0	-4,561559377	-0,012751274	1	0	0	0	14783
Dye42	0	-24,20794248	0,005473541	1	0	0	0	35568
Dye43	0	-4,890199441	-0,019585068	1	0	0	0	10830

Dye44	0	-13,10685212	-0,025491694	1	0	0	0	10830
Dye45	0	-5,239332562	-0,023358308	1	0	0	1	12639
Dye46	0	-7,12726067	-0,02269699	2	0	0	0	12517
Dye47	0	-12,74463269	-0,025855799	1	0	1	0	13168
Dye48	0	-11,06147828	-0,027858713	1	0	0	0	7894
Dye49	27,72332487	-3,823868918	-0,059126057	1	0	0	0	1748
Dye50	30,38590219	-7,6538884	-0,054571167	1	0	0	0	2973
Dye51	28,6148045	-9,080930868	-0,056304743	1	0	1	0	3873
Dye52	0	-4,606062725	-0,043541559	1	0	0	0	4202
Dye53	34,94985116	-6,09898114	-0,049311442	1	0	0	0	3787
Dye54	28,51990358	-5,942498982	-0,045371038	1	0	0	0	5163
Dye55	32,83281589	-12,68116919	-0,050699214	1	0	0	0	4673
Dye56	31,03061159	-23,47304444	-0,03771882	1	0	0	0	6622
Dye57	26,97115503	-8,021911087	-0,041462993	1	0	1	0	5679
Dye58	32,01772274	-12,0768004	3,22E-04	1	2	0	1	5958
Dye59	25,63337011	-8,338038043	-0,010309236	2	2	1	1	6596
Dye60	0	-14,29590913	-0,029414245	2	0	0	1	6617
Dye61	0	-179,9755628	-0,024183427	1	0	0	0	8537
Dye62	0	-204,4712929	-0,026498627	1	0	0	0	11427
Dye63	0	-6,276346009	-0,004275988	1	0	0	0	16991
Dye64	0	-4,134525624	-0,009021375	1	0	0	0	22406
Dye65	0	-37,73585535	0,017941067	1	0	0	0	18112
Dye66	0	-11,05001107	-0,015128848	1	0	0	0	18022
Dye67	0	-13,05262496	-0,009025375	1	0	1	0	76860
Dye68	0	-24,1120703	0,027342123	3	1	0	0	8537
Dye69	0	-404,5545434	0,02518291	6	5	1	0	27664
Dye70	0	-209,1912475	-0,009518208	1	0	0	0	51095
Dye71	0	-242,5094056	-0,035886154	1	0	0	0	26989
Dye72	0	-276,6166264	0,051020255	4	4	0	0	50329
Dye73	0	-10,25631482	0,010152899	1	0	0	0	60896
Dye74	0	-27,33879317	-0,001389356	1	0	0	0	21190
Dye75	0	-11,92828504	-0,004410954	1	0	0	0	43483

1162

1163 Anexo V – Dados dos corantes usados para a Validação

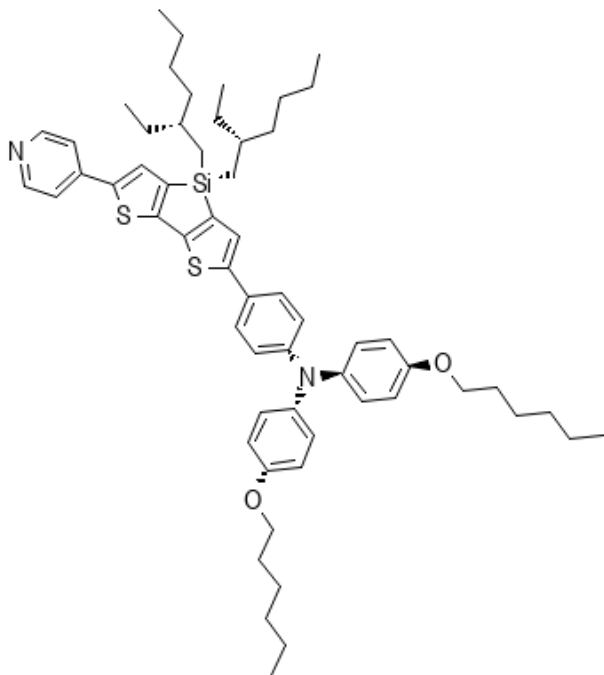
Corante	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	PCE (%)	Ref
Dye 76	5,08	0,648	0,62	2,06	[75]
Dye 77	6,60	0,670	0,70	3,11	[66]
Dye 78	7,08	0,650	0,70	3,21	[66]
Dye 79	6,68	0,650	0,71	3,08	[66]
Dye 80	12,9	0,658	0,71	6,3	[76]
Dye 81	14,4	0,552	0,72	5,9	[76]
Dye 82	10,6	0,530	0,68	3,9	[76]
Dye 83	13,9	0,622	0,69	6,2	[76]
Dye 84	0,83	0,500	0,43	0,018	[77]
Dye 85	1,6	0,103	0,36	0,060	[77]

Dye 86	0,87	0,490	0,32	0,014	[77]
Dye 87	0,83	0,660	0,33	0,018	[77]
Dye 88	1,11	0,860	0,37	0,036	[77]
Dye 89	0,84	0,700	0,23	0,014	[77]
Dye 90	11,62	0,700	0,72	5,84	[78]
Dye 91	12,24	0,690	0,72	5,86	[78]
Dye 92	3,76	0,550	0,68	1,4	[79]
Dye 93	5,05	0,610	0,68	2,1	[79]
Dye 94	5,95	0,640	0,66	2,5	[79]
Dye 95	3,07	0,580	0,70	1,2	[79]
Dye 96	7,66	0,946	0,66	4,76	[80]
Dye 97	10,1	0,893	0,68	6,15	[80]
Dye 98	16,5	0,833	0,74	10,1	[80]
Dye 99	11,8	0,832	0,70	6,91	[80]

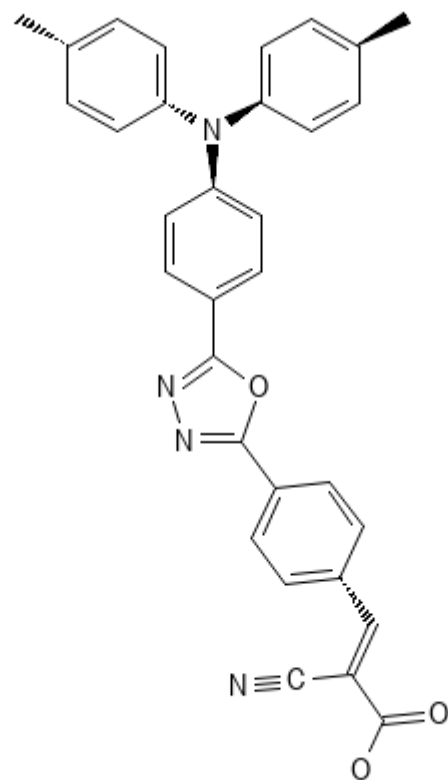
1164

1165 Estruturas dos Corantes usados para a validação.

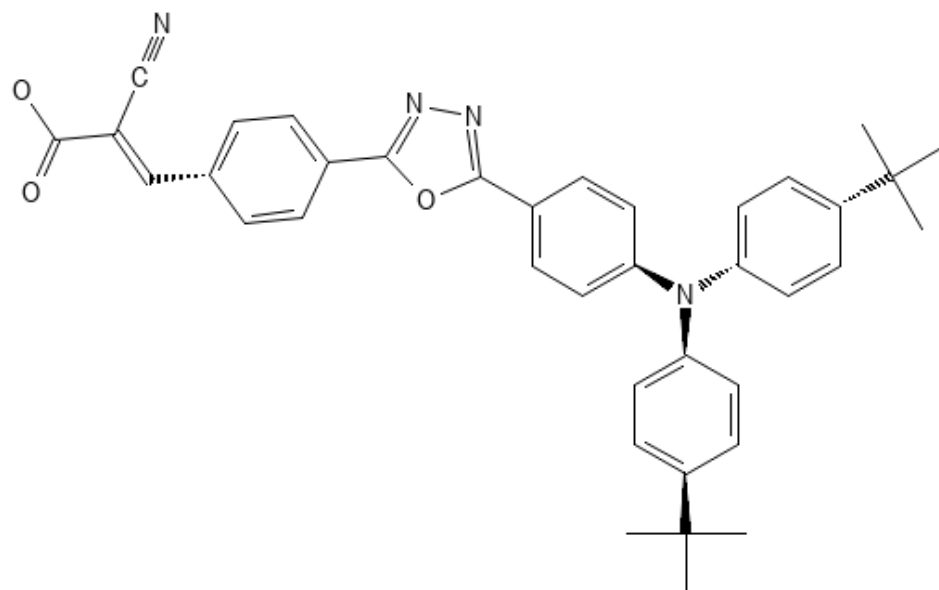
1166

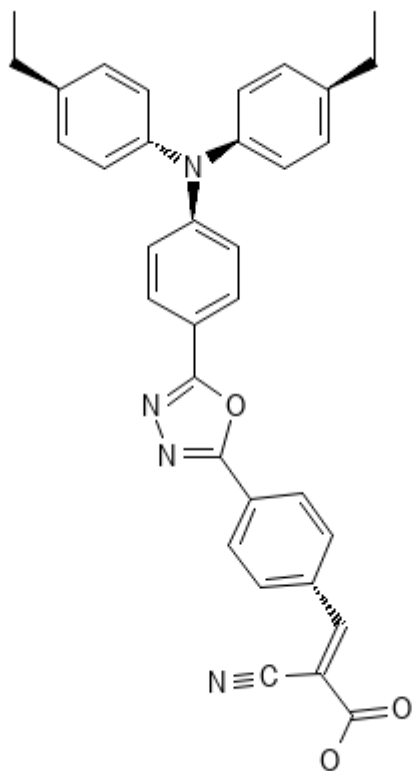
Corante	Estrutura
Dye 76	

Dye 77

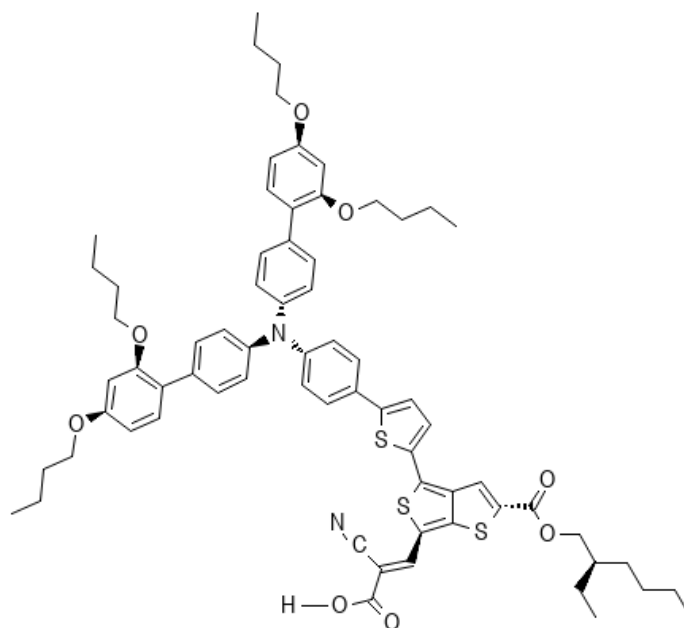


Dye 78

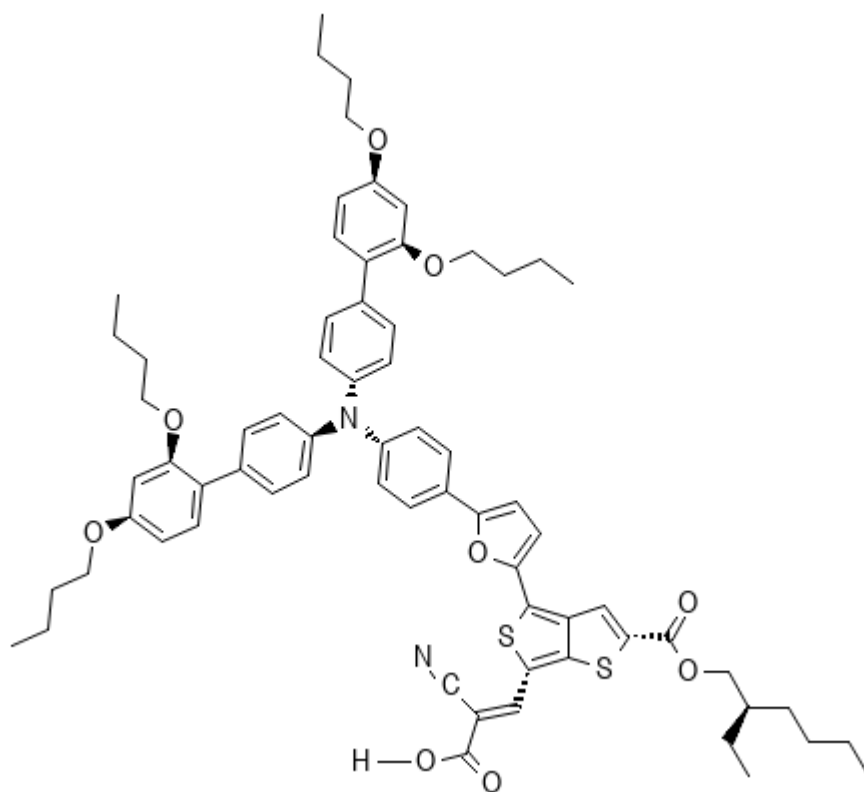


CCCCOc1ccc(cc1)[C@H]2C=C(C=C2)N(C3=CC=C(C=C3)COCC)C4=CC=C(C=C4)C5=C(C6=CC=CC=C6COCC)SC7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C(=O)OCC(C)CC

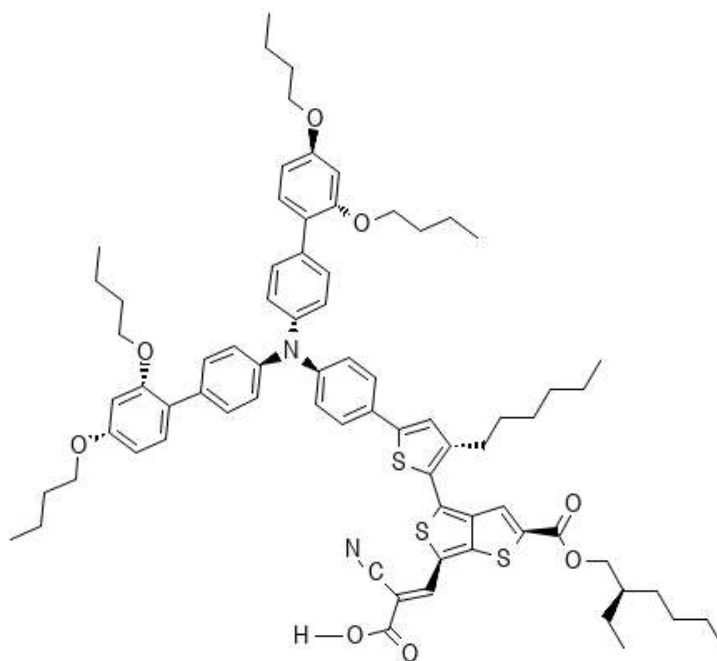
Dye 81



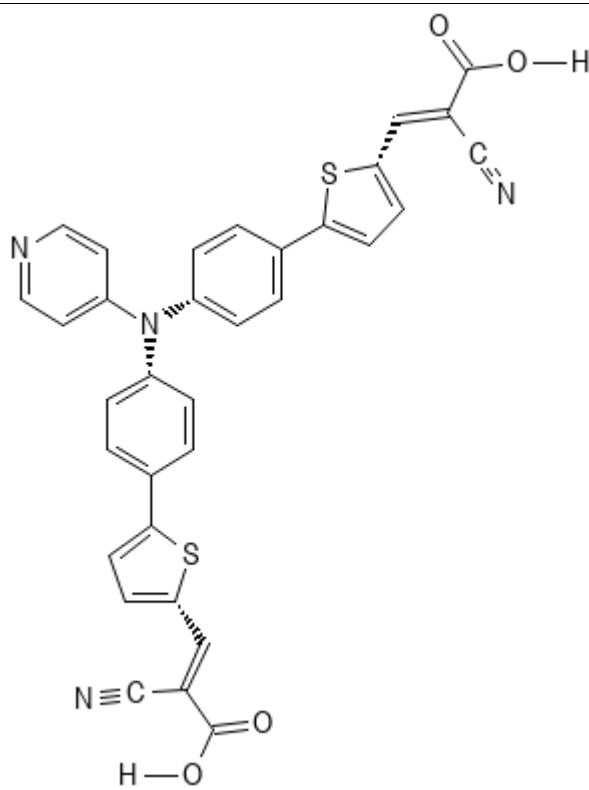
Dye 82



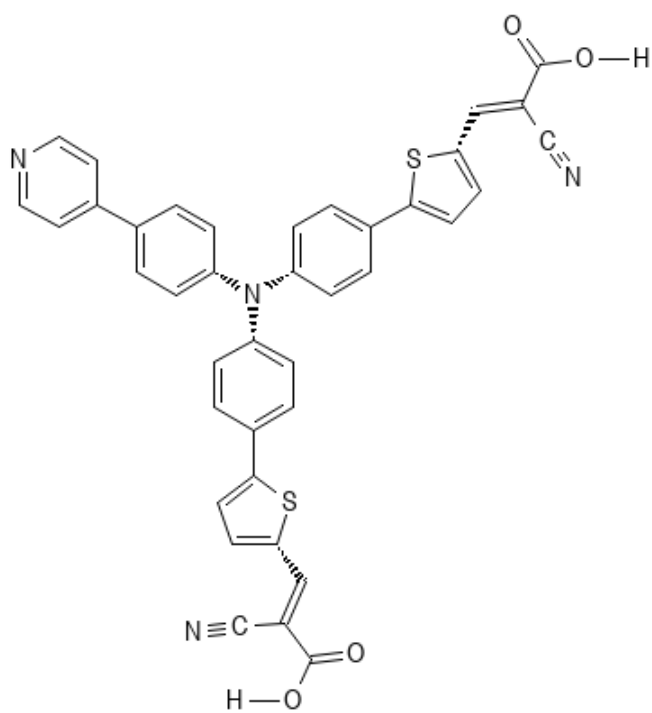
Dye 83



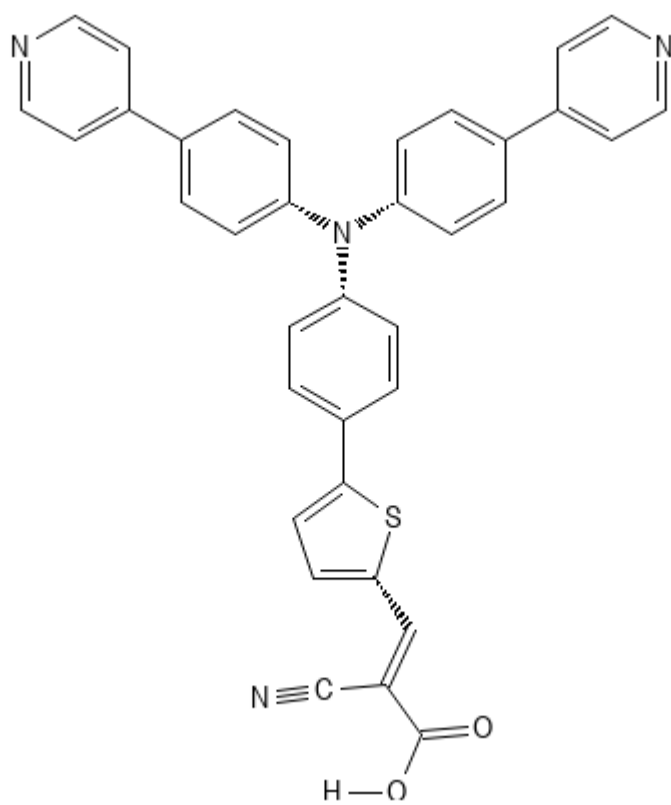
Dye 84

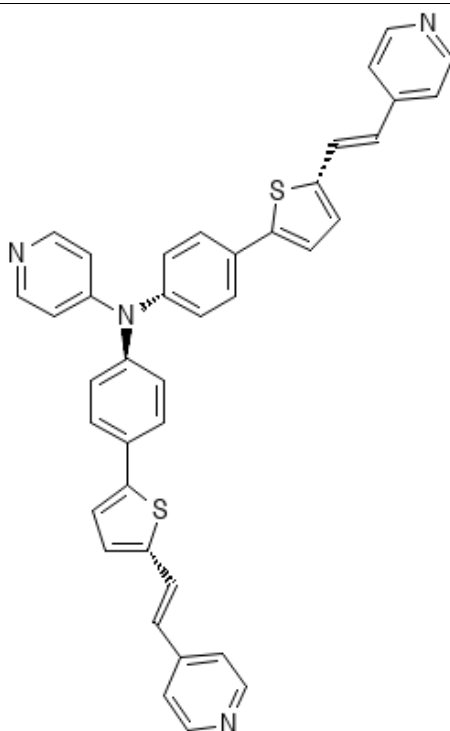


Dye 85

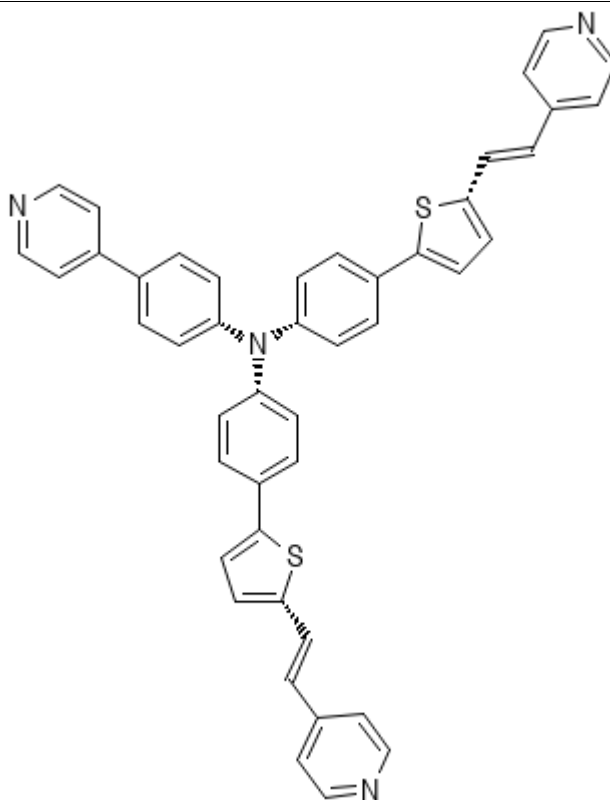


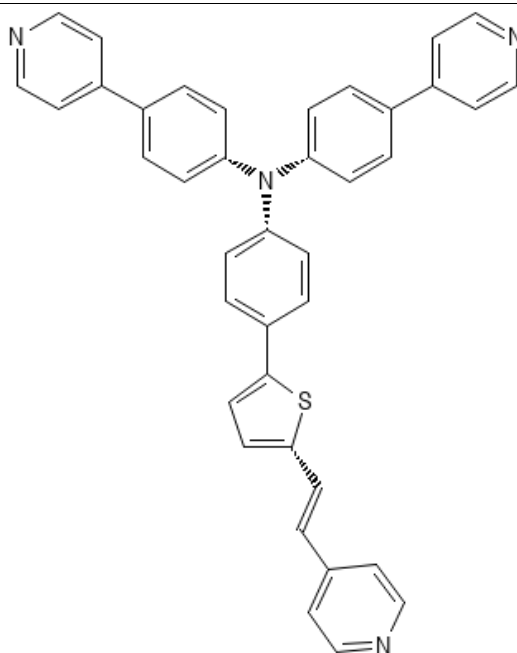
Dye 86



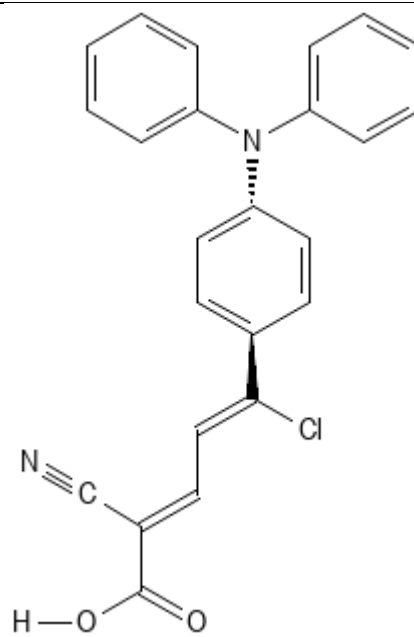


Dye 88

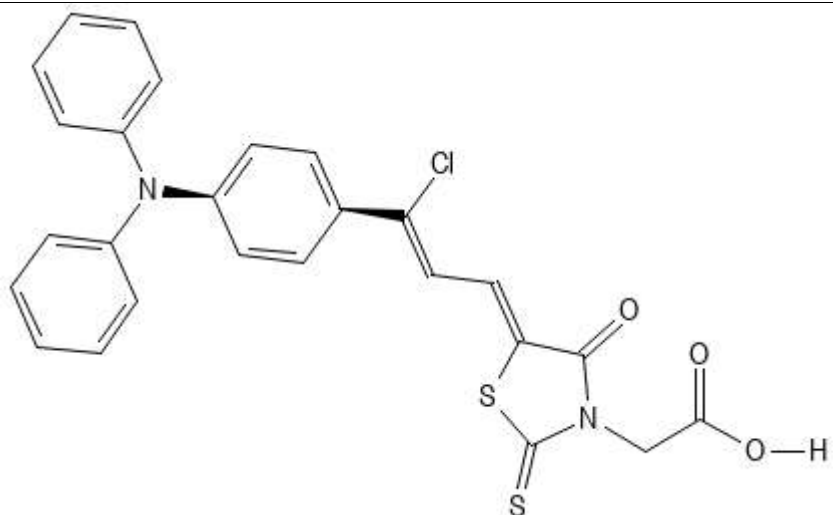


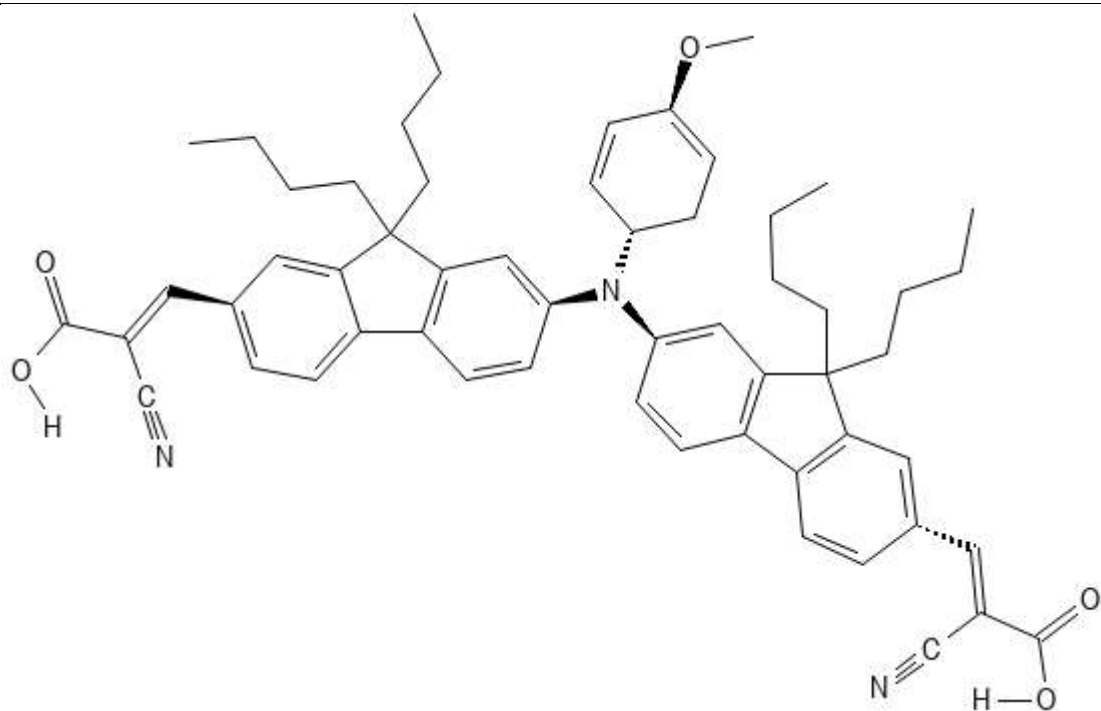


Dye 90

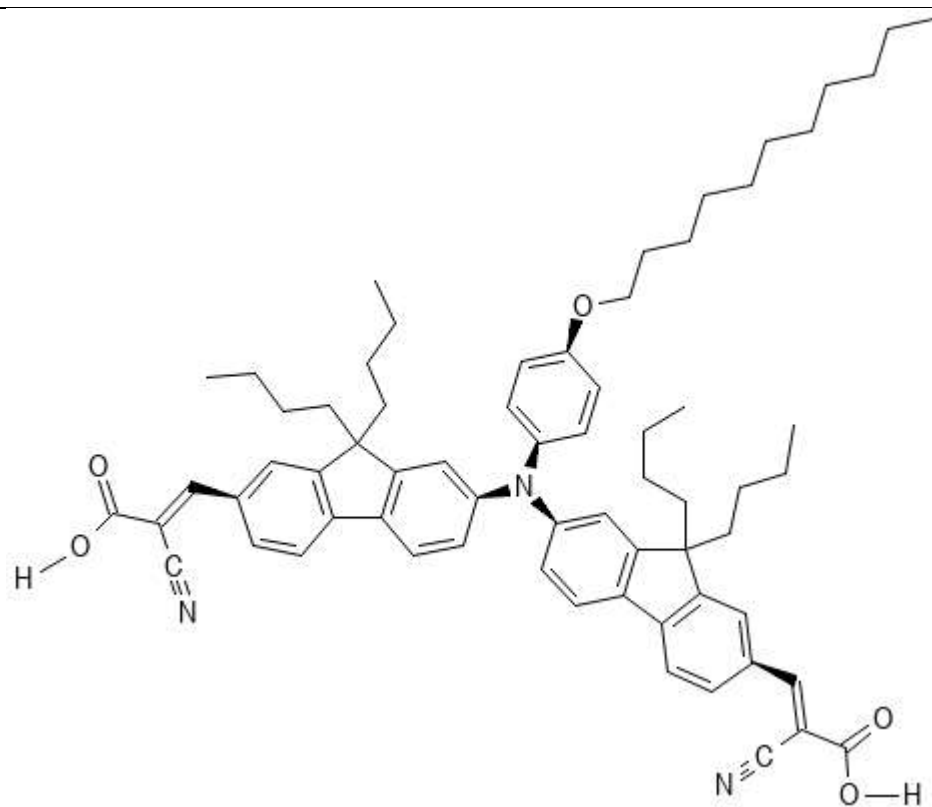


Dye 91

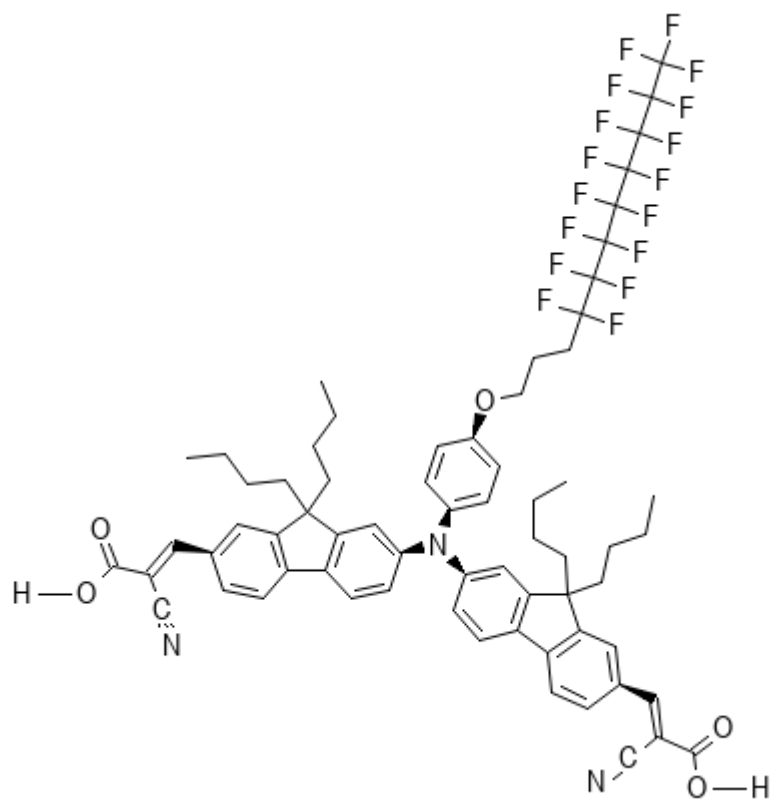




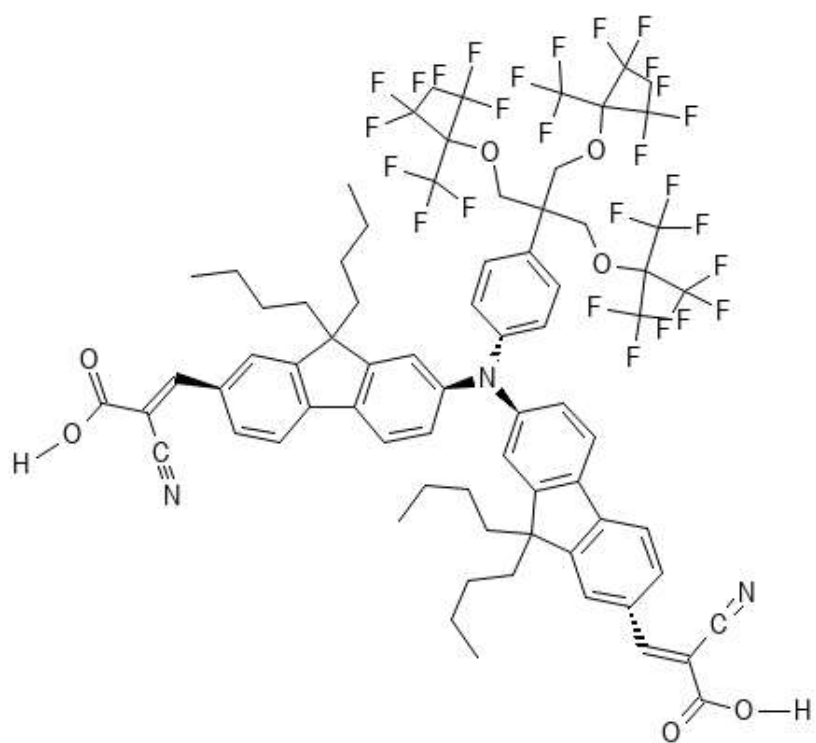
Dye 93



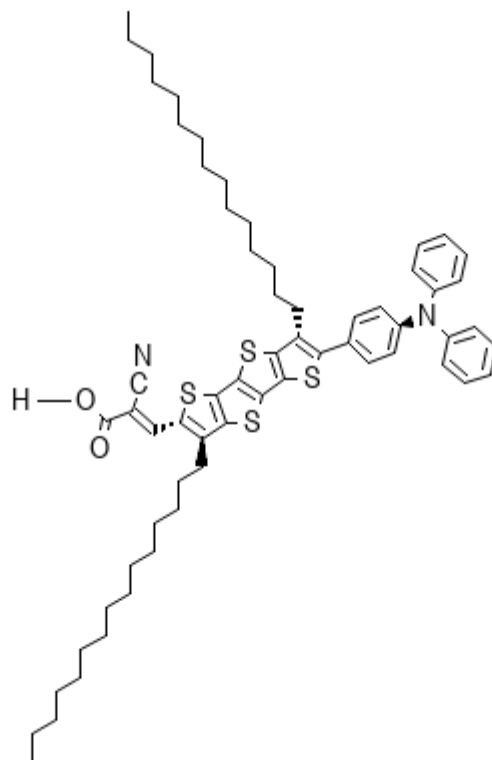
Dye 94



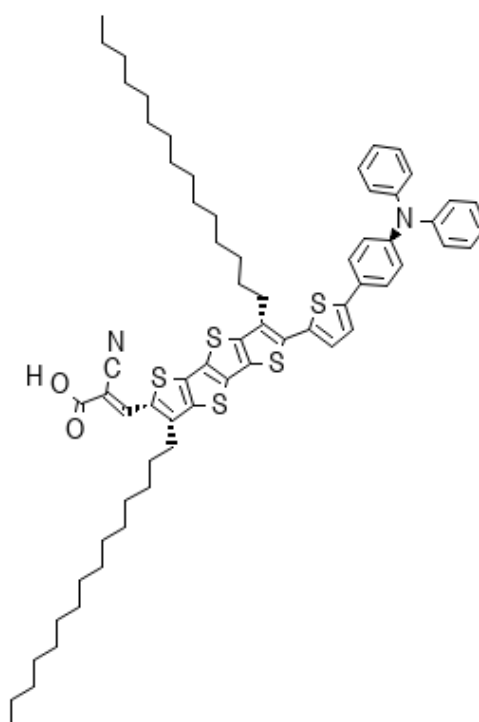
Dye 95



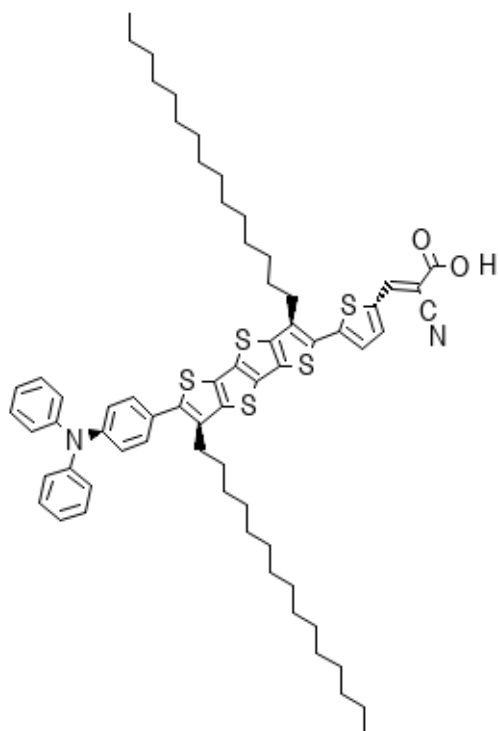
Dye 96



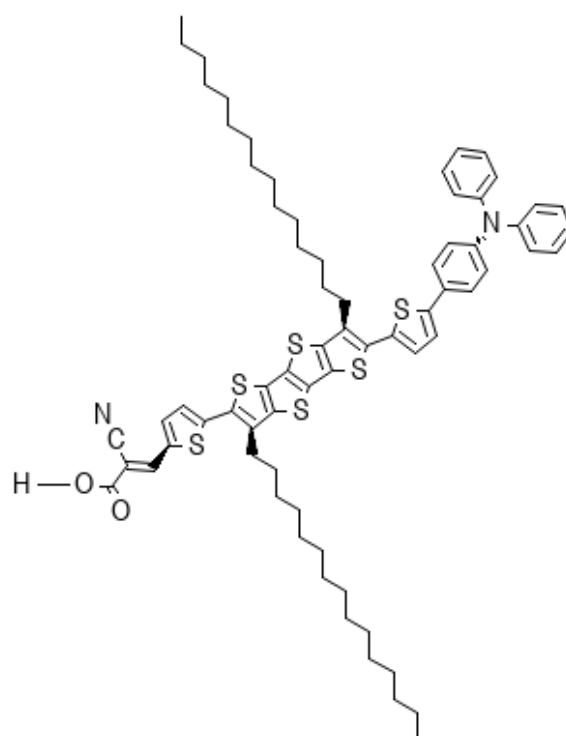
Dye 97



Dye 98



Dye 99



1167

1168

1169 Anexo VI – Observações de previsões do conjunto teste e Treinamento

1170 Modelo 1

1171 Ajustados e Diagnósticos para Todas as Observações

1172 Conjunto de treinamento

Obs.	PCE (%)	Ajuste	Resíd	Resíd Pad	
1	4,300	3,448	0,852	0,74	
2	5,300	5,898	-0,598	-0,53	
3	2,830	4,280	-1,450	-1,25	
4	3,380	3,593	-0,213	-0,18	
5	3,000	2,861	0,139	0,12	
6	2,130	2,535	-0,405	-0,36	
8	7,600	7,560	0,040	0,04	
10	10,210	9,613	0,597	0,64	
11	3,370	3,782	-0,412	-0,35	
12	2,680	3,561	-0,881	-0,76	
13	2,520	4,308	-1,788	-1,57	
15	3,110	2,624	0,486	0,43	
16	3,080	2,825	0,255	0,22	
18	2,850	2,793	0,057	0,05	
20	2,290	3,693	-1,403	-1,22	
22	4,280	3,751	0,529	0,46	
23	3,890	4,026	-0,136	-0,12	
25	4,540	5,114	-0,574	-0,50	
26	3,260	3,882	-0,622	-0,55	
27	4,900	4,976	-0,076	-0,07	
31	4,940	4,606	0,334	0,29	
33	5,330	4,554	0,776	0,67	
34	4,440	4,510	-0,070	-0,06	
36	5,000	4,926	0,074	0,06	
38	5,360	3,462	1,898	1,68	
41	5,400	6,773	-1,373	-1,30	
44	7,400	5,922	1,478	1,28	
46	4,500	5,105	-0,605	-0,53	
47	8,000	6,697	1,303	1,16	
50	5,200	5,627	-0,427	-0,37	
51	7,300	5,572	1,728	1,62	
52	9,100	4,701	4,399	3,92 R	
54	6,900	5,817	1,083	0,96	
55	6,200	6,567	-0,367	-0,33	
56	7,000	6,803	0,197	0,18	
57	6,600	6,862	-0,262	-0,24	
58	3,800	5,441	-1,641	-1,42	
59	7,000	7,715	-0,715	-0,85	X
60	8,220	7,505	0,715	0,85	X
64	6,000	6,212	-0,212	-0,19	
65	2,900	5,423	-2,523	-2,30 R	
66	6,000	5,597	0,403	0,37	
67	7,000	7,927	-0,927	-1,27	X

68	3,630	3,630	-0,000	*	X
70	7,120	6,088	1,032	0,97	
71	3,900	4,800	-0,900	-0,77	
72	4,270	4,310	-0,040	-0,04	
73	3,610	4,228	-0,618	-0,54	
74	5,450	4,238	1,212	1,04	
75	3,640	3,990	-0,350	-0,31	

1173 *R* Resíduo grande

1174 *X* Atípicos *X*

1175 Ajustados e Diagnósticos para Todas as Observações

1176 Conjunto de teste

Obs.	PCE (%)	Ajuste	Resíd	Resíd Pad	
7	1,580	2,579	-0,999	-0,80	
9	9,020	5,609	3,411	2,53	R
14	2,790	2,807	-0,017	-0,01	
17	3,210	3,129	0,081	0,07	
19	0,510	3,625	-3,115	-2,55	R
21	2,880	3,738	-0,858	-0,70	
24	2,880	4,997	-2,117	-1,74	
28	6,020	6,222	-0,202	-0,16	
29	6,790	4,168	2,622	2,09	R
30	4,510	5,949	-1,439	-1,14	
32	4,730	3,326	1,404	1,15	
35	7,290	5,983	1,307	1,06	
37	6,780	3,572	3,208	2,63	R
39	8,000	6,910	1,090	0,86	
40	4,800	7,163	-2,363	-1,84	
42	8,600	6,463	2,137	1,73	
43	6,700	5,744	0,956	0,78	
45	5,500	7,116	-1,616	-1,26	
48	5,200	5,226	-0,026	-0,02	
49	2,500	3,623	-1,123	-0,92	
53	5,900	6,108	-0,208	-0,17	
61	5,140	3,626	1,514	0,90	X
62	5,400	5,741	-0,341	-0,27	
63	7,200	5,349	1,851	1,50	
69	5,600	3,466	2,134	1,26	X

1177 *R* Resíduo grande

1178 *X* Atípicos *X*

1179

1180

1181 Sumário de outros modelos desenvolvidos pelo Minitab.

1182 Seleção Stepwise de Termos

1183 α para entrada = 0,07; α para remoção = 0,07

1184 **Sumário do Modelo**

				RMSE
S	R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste
0,977258	79,09%	74,61%	62,81%	2,21495

1185

1186 **Seleção Stepwise de Termos**1187 α para entrada = 0,08; α para remoção = 0,081188 **Sumário do Modelo**

			RMSE
R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste
79,09%	74,61%	62,81%	2,21495

1189

1190 **Seleção Stepwise de Termos**1191 α para entrada = 0,09; α para remoção = 0,091192 **Sumário do Modelo**

			RMSE
R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste
79,09%	74,61%	62,81%	2,21495

1193

1194 **Seleção Stepwise de Termos**1195 α para entrada = 0,1; α para remoção = 0,11196 **Sumário do Modelo**

			RMSE
R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste
79,09%	74,61%	62,81%	2,21495

1197

1198 **Seleção Stepwise de Termos**1199 α para entrada = 0,4; α para remoção = 0,41200 **Sumário do Modelo**

			RMSE
R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste
66,38%	61,69%	*	1,75577

1201

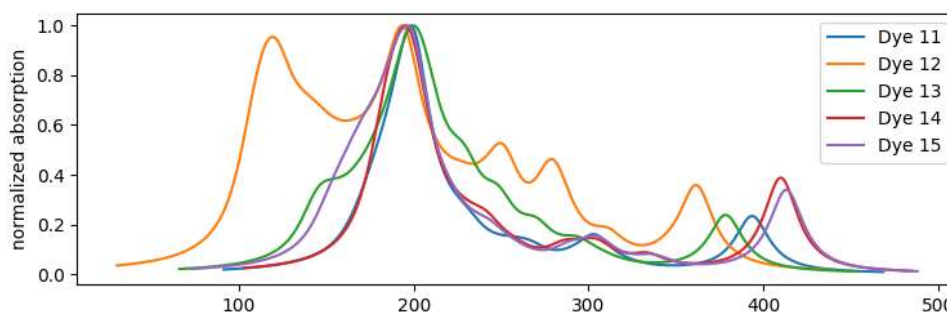
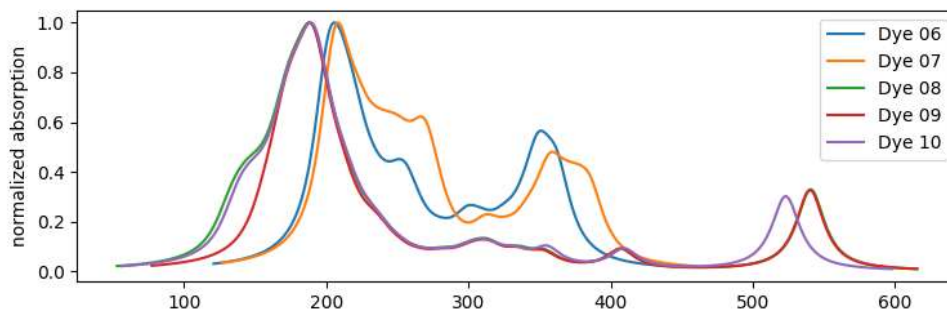
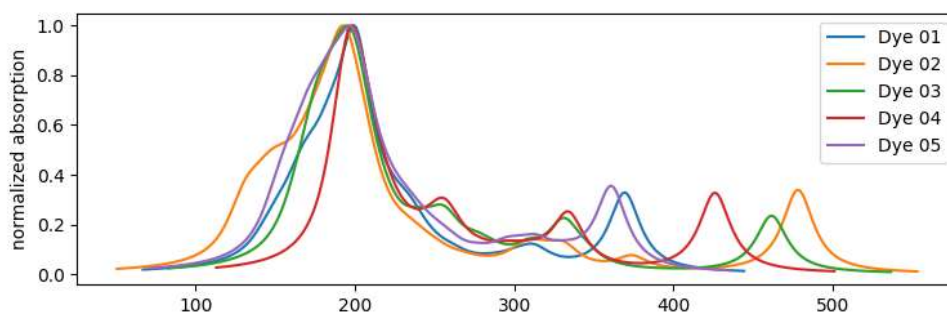
1202 **Seleção Stepwise de Termos**1203 α para entrada = 0,3; α para remoção = 0,31204 **Sumário do Modelo**

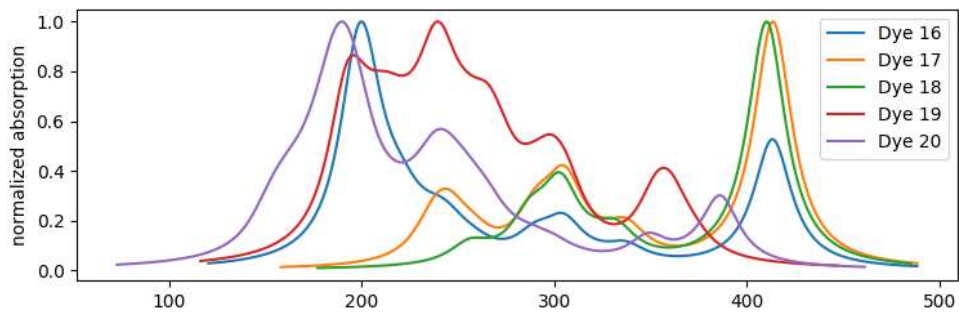
			RMSE
R2	R2(aj)	R2(pred)	Teste

62,66% 58,42% 48,54% 1,72633

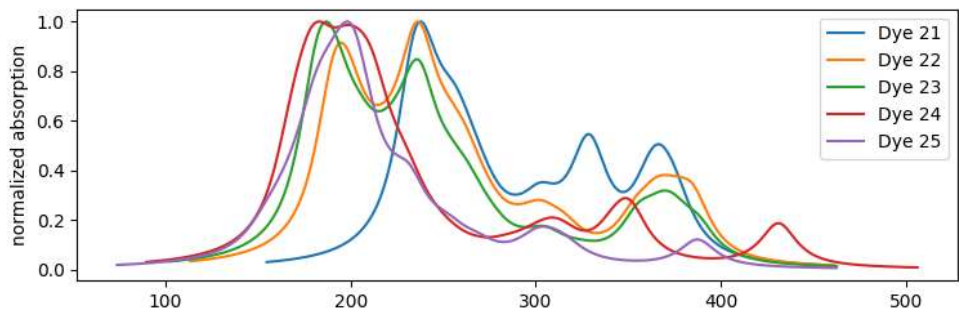
A figura 16, mostra os espectros dos corantes estudados que serão analisados para compreender a relação entre os picos de absorção e a eficiência dos corantes. Para facilitar a visualização dos espectros, os corantes foram divididos em grupos de 5 unidades que foram usados para a construção do modelo.

Figura 16 – Espectros dos corantes estudados.

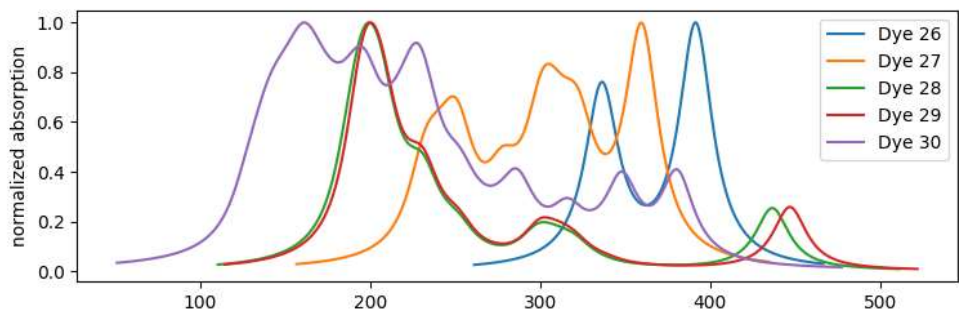




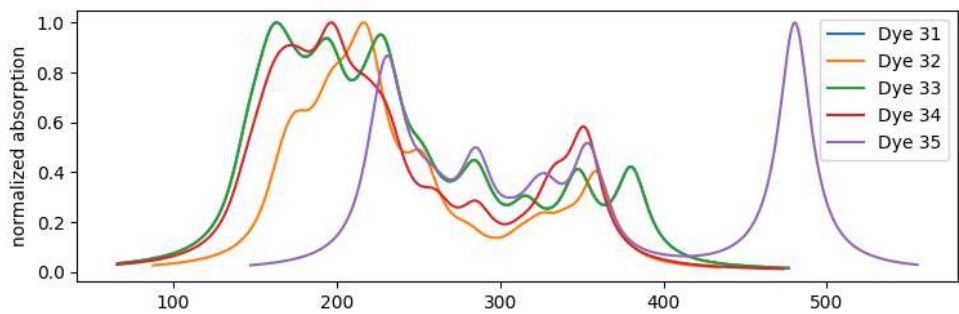
1216



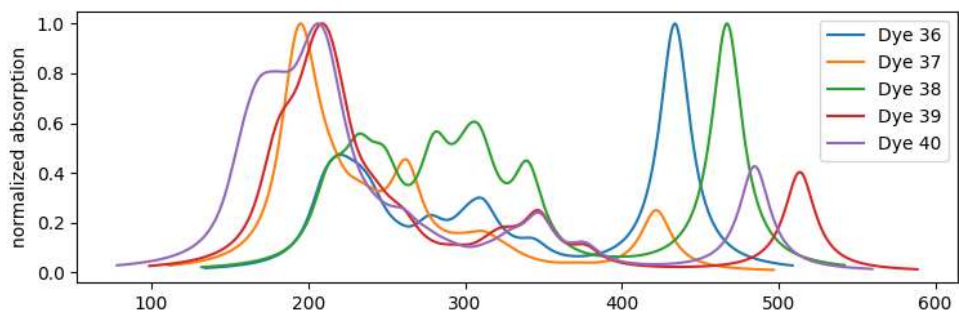
1217



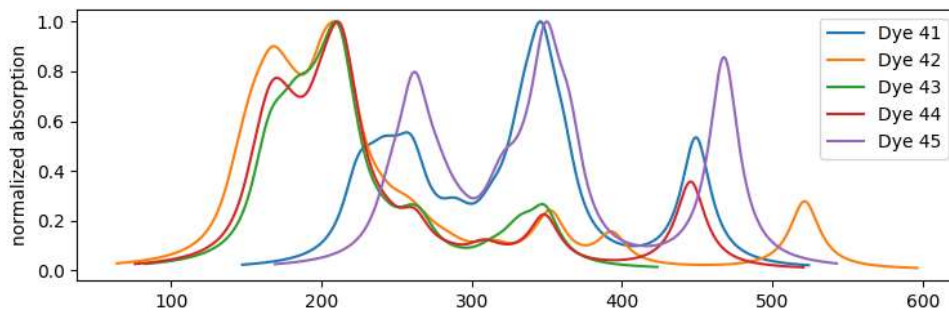
1218



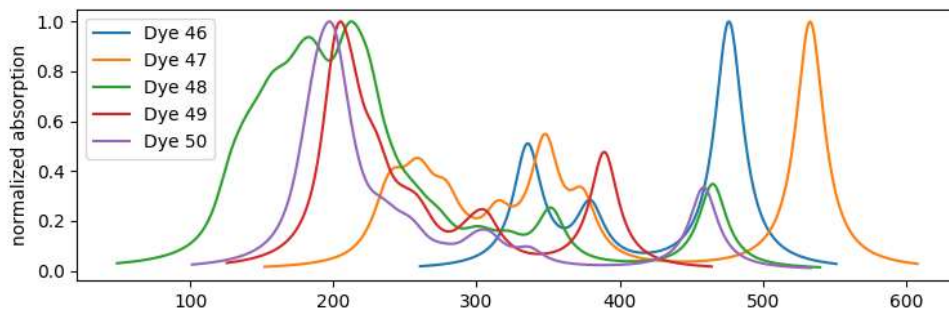
1219



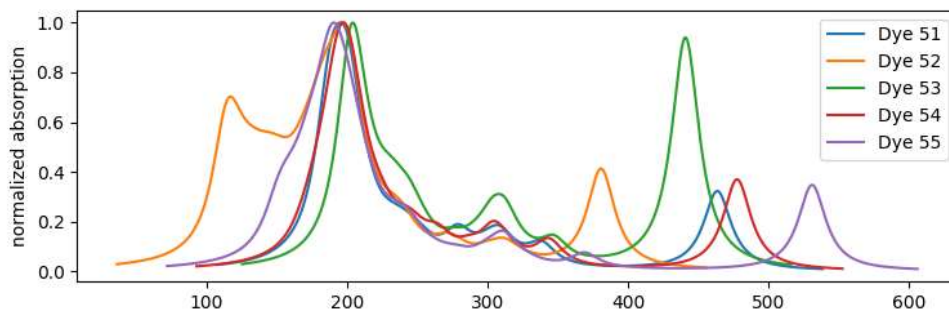
1220



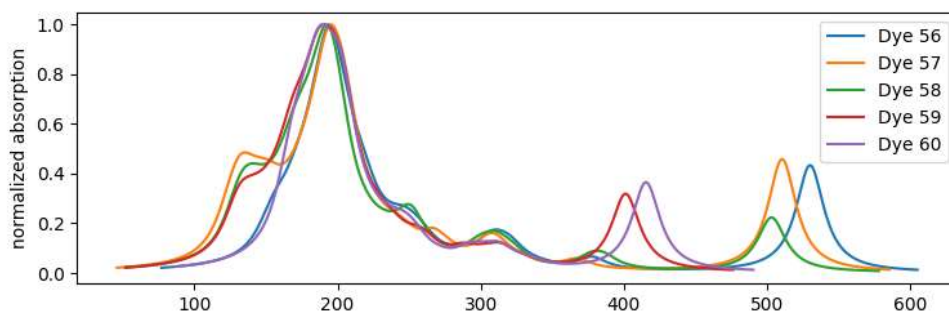
1221



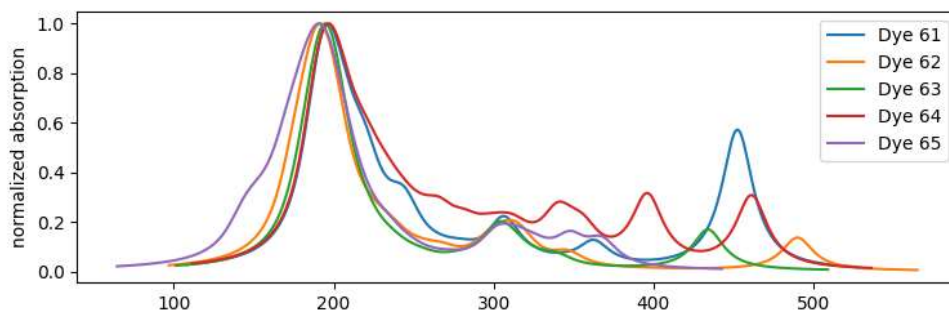
1222



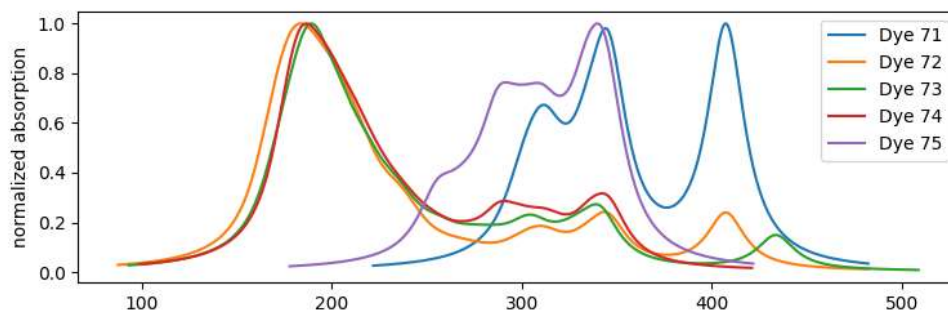
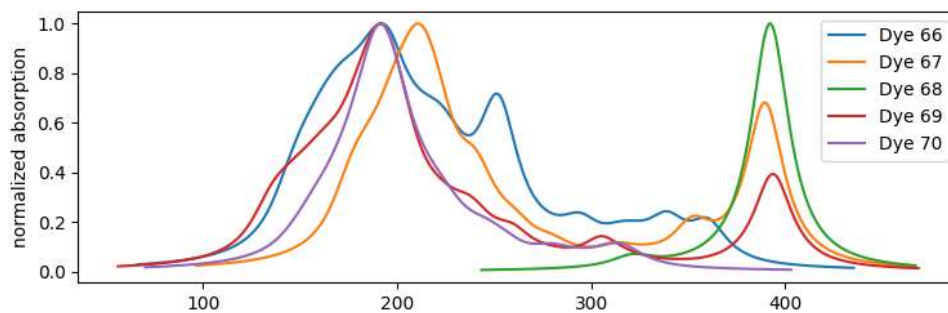
1223



1224



1225



Fonte: O Autor

9 APÊNDICES (MATERIAL AUTORAL)

