

SÍNTESE DE COMPLEXOS DE NALIDIXATOS DE LANTANÍDEOS E APLICAÇÃO COMO CONCENTRADORES SOLARES LUMINESCENTES.

WALDES, Vitor

OLIVEIRA, Gabriel Alves Monte de

MIRANDA Jr, Pedro

ASSUNÇÃO, Israel P.

BRITO, Hermi F.

RESUMO

O petróleo, principal fonte de energia da raça humana, está cada vez mais próximo de seu esgotamento, fazendo com que haja pesquisas com o objetivo de encontrar fontes alternativas renováveis, e a energia solar se encaixa nesses requisitos. Contudo, as células fotovoltaicas convertem muito pouco da energia solar em energia, e uma forma de potencializá-las é a utilização de concentradores solares luminescentes (CSLs). Com isso, o uso de materiais a base de íons lantanídeos, usados em sinergia com materiais poliméricos, como o polimetilmetacrilato (PMMA), acabam sendo uma ótima escolha, já que esses íons apresentam excelentes propriedades espectroscópicas e conversão de luz UV em visível, o que ajuda na potencialização das células fotovoltaicas. Dessa forma, os complexos $[\text{Ln}_2(\text{nal})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}$ e Tb) foram incorporados a matrizes de PMMA, as quais apresentaram luminescência a luz solar, evidenciando que a luz UV vinda do Sol foi convertida em luz visível, tornando-os fortes candidatos a aplicação como CSLs em células fotovoltaicas.

Palavras-chave: Lantanídeos, PMMA, luz solar, luminescência.

INTRODUÇÃO

O inevitável esgotamento da principal fonte de energia conhecida pelo homem, o petróleo, provocou nas últimas décadas uma busca por alternativas que possam suprimir sua falta, e as fontes de energia renováveis, como a solar, acaba sendo uma possibilidade. A energia solar vem recebendo atenção nos últimos tempos, sendo esta considerada infinita e sem a emissão de poluentes. Com isso, o desenvolvimento de células fotovoltaicas com alta capacidade de conversão de luz solar em energia elétrica vem sendo cada vez mais pesquisado, visando também a potencialização destes instrumentos.

Contudo, esses aparelhos possuem um desfasamento entre o espectro solar e a faixa de absorção, o que os limitam a uma absorção apenas de uma parte da radiação solar incidente (Correia *et al.*, 2019). Uma forma de aumentar a eficiência dos painéis solares é a utilização de Concentradores Solares Luminescentes (CSLs), os quais fazem a conversão espectral da radiação, aproveitando os fótons que seriam desperdiçados. Segundo esses autores, esses materiais atuam convertendo os fótons de alta energia, tipicamente da região UV que não são utilizados em fótons de menor energia pelo processo de fotoluminescência.

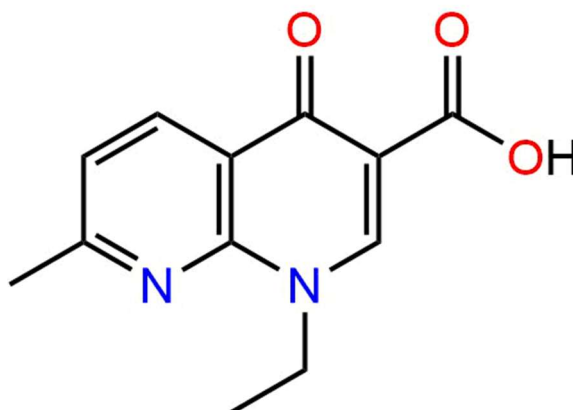
Nesse contexto, os complexos a base de íons lantanídeos, aplicados a sistemas híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes poliméricas apresentam grande potencial. Segundo Sigoli, Bispo Jr e Filho (2022), estes compostos apresentam altos valores de deslocamento pseudo-Stokes, que evita a reabsorção de emissão, sua ampla banda de

absorção e altos rendimentos quânticos de luminescência, características que os tornam úteis como CSLs.

Esses íons possuem propriedades espectroscópicas ímpares, devido a sua peculiar estrutura eletrônica, que os configura uma blindagem da subcamada 4f acerca do ambiente químico em que estes íons estão inseridos, por conta da presença de orbitais vazios 6s e 6p que a protegem (Brito *et al.*, 2009). Contudo, as transições que os caracterizam são todas f-f, sendo elas proibidas pela regra de Laporte. Dessa forma, a complexação desses íons com ligantes orgânicos cromóforos é uma das formas de contornar esse problema, com eles atuando como antena, transferindo energia e forçando essas transições (Brito *et al.*, 2009).

Um ligante orgânico que apresenta eficiência nesse processo é o íon nalidixato, o qual é fruto da desprotonação do ácido nalidíxico (Figura 1), um medicamento sintético que já foi utilizado no tratamento de diversas doenças, entre elas a infecção de urina (Dhiman *et al.*, 2019). Os complexos sintetizados neste trabalho são com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais são extensivamente pesquisados devido suas emissões características e intensas no visível, com coloração avermelhada e esverdeada, respectivamente. Eles foram incorporados a matrizes de PMMA para uso como CSLs.

Figura 1 - Representação estrutural do ácido nalidíxico.



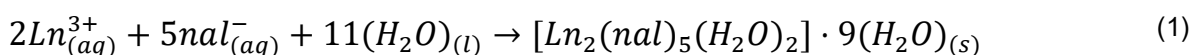
Fonte: Imagem autoral (2025).

OBJETIVOS

- 1) Sintetizar complexos de lantanídeos, a base de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , com o íon nalidixato (nal^-), e caracterizá-los através de FTIR e TGA;
- 2) Investigar as propriedades foto-físicas dos complexos, através de suas propriedades espectroscópicas e dopá-los em matrizes poliméricas;
- 3) Investigar também as propriedades foto-físicas dos filmes poliméricos através de suas propriedades espectroscópicas.

METODOLOGIA

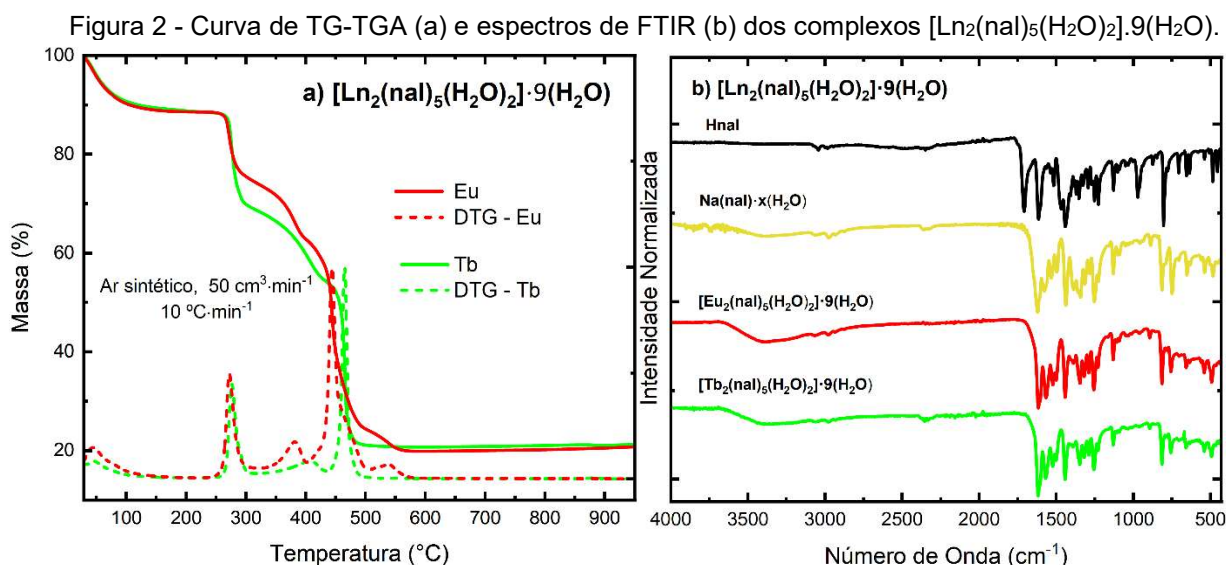
O desenvolvimento desse projeto está sendo realizado por meio de uma parceria entre o IFSP e o Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando materiais e reagentes do “Laboratório dos Elementos do Bloco f”, desta mesma instituição. Os complexos foram sintetizados na proporção molar 1:3 entre Ln^{3+} (Eu^{3+} e Tb^{3+}) e nal^- , visando a obtenção de 1 mmol de complexo, de acordo com a Equação 1.



Já a síntese dos filmes de PMMA foi feita na taxa de 1% em massa entre complexo e filme, com diluição de 500 mg de PMMA sólido em 20 mL de acetona a quente, e adição de 5 mg dos complexos pré solubilizados em etanol absoluto. O sistema foi deixado em agitação até decréscimo de cerca de 50% de seu volume, e adicionado em uma placa de petri, até secagem total. O filme foi retirado com o auxílio de uma pinça de alumínio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As técnicas de caracterizações por FTIR e TG-TGA (Figura 2) revelaram que ambos os complexos são dímeros, com o ligante coordenado ao íon lantanídeos de forma mista, monodentado e ponte bidentado, além de coordenação via carbonila do anel piridona. Esses resultados também revelaram a estrutura do complexo, sendo ele $[\text{Ln}_2(\text{nal})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$.



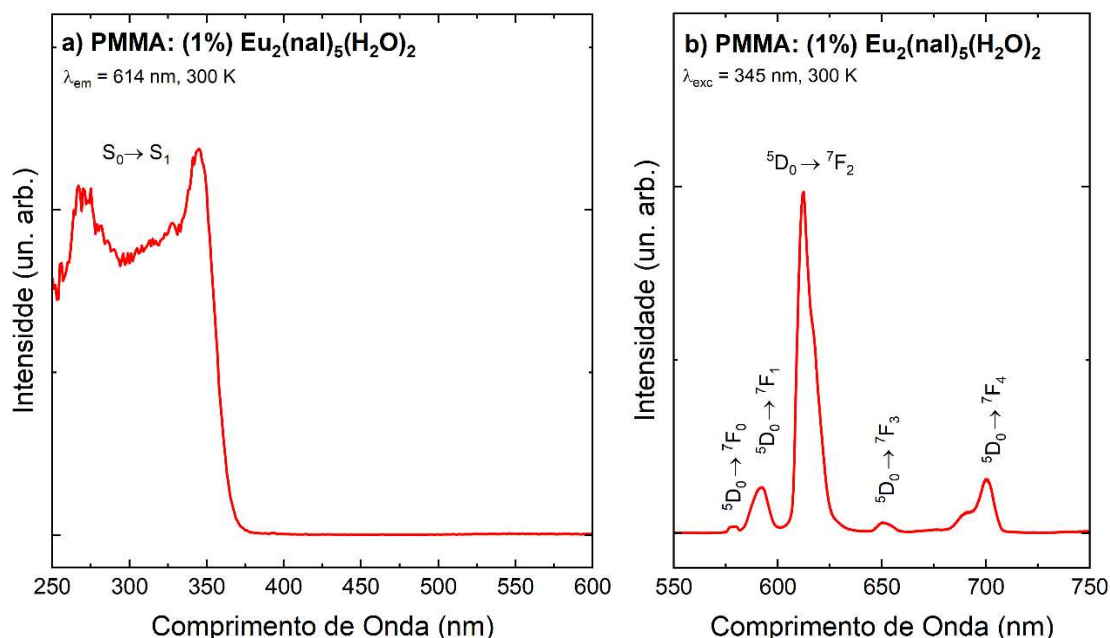
Ao serem dopados em matrizes de PMMA na taxa de 1%, os filmes apresentaram luminescência a luz solar para os dois íons (Figura 3), algo inédito para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , para o mesmo ligante. A presença de emissão no visível indica a conversão de luz UV, de alta energia, em luz visível, a qual é de menor energia.

Figura 3 - Filmes poliméricos excitados com luz solar, apresentando luminescência.



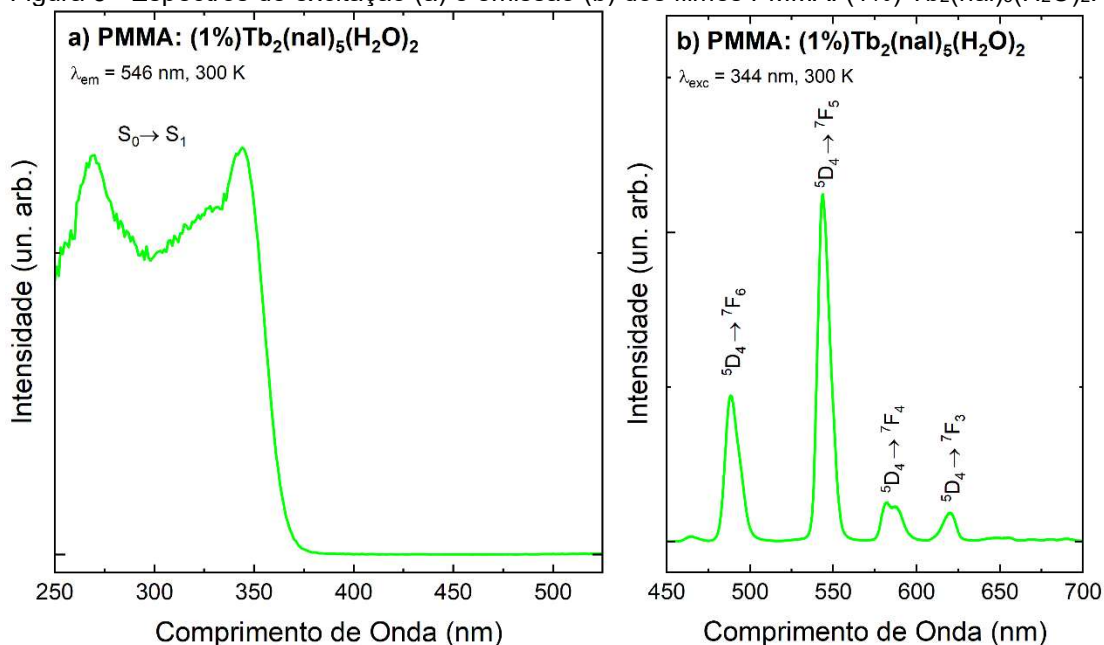
O estudo espectroscópico para o filme dopado com o complexo de Eu^{3+} apresentou banda larga na porção orgânica no espectro de excitação (Figura 4.a), indicando que tanto o ligante quanto a matriz polimérica são eficientes na absorção de energia, e os espectros de emissão (Figura 4.b) apresentaram banda finas características dos lantanídeos, o que indica eficiência na transferência de energia.

Figura 4 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos filmes PMMA: (1%) $\text{Eu}_2(\text{nal})_5(\text{H}_2\text{O})_2$.



O estudo espectroscópico para o filme dopado com o complexo de Tb^{3+} apresentou comportamento semelhante ao de Eu^{3+} , com banda larga na porção orgânica no espectro de excitação (Figura 4.a), indicando que tanto o ligante quanto a matriz polimérica são eficientes na absorção de energia, e os espectros de emissão (Figura 4.b) apresentaram banda finas características dos lantanídeos, o que indica eficiência na transferência de energia, como no filme anterior.

Figura 5 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) dos filmes PMMA: (1%) $\text{Tb}_2(\text{nal})_5(\text{H}_2\text{O})_2$.



CONSIDERAÇÕES FINAIS/CONCLUSÃO

Concluindo, a síntese dos complexos foi um sucesso, fato revelado pelos métodos de caracterização, e a dopagem nas matrizes também foi, com os filmes apresentando luminescência a luz solar, ou seja, a luz UV presente na radiação solar foi convertida, em parte, em luz visível, o que possibilita a aplicação destes filmes em CSLs, para a aplicação em painéis solares e potencialização de células fotovoltaicas.

REFERÊNCIAS

BRITO, Hermi Felinto; MALTA, Oscar Manoel Loureira; FELINTO, Maria Cláudia França Cunha; TEOTONIO, Ercules Epaminondas de Sousa. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, Jacob. The Chemistry of Metal Enolates, Pt 1.: Wiley, 2009. cap. 3, p. 131-177. ISBN 978-0-470-06168-8.

CORREIA, S. F. H.; FRIAS, A. R.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; EVANS, R. C.; CARLOS, L. D. Concentradores solares luminescentes: o que são e para que servem. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, v. 43, n. 152, p. 22, 2019

DHIMAN, Prashant; ARORA, Nidhi; THANIKACHALAM, Punniyakoti Veeraveedu; MONGA, Vikramdeep. Recent advances in the synthetic and medicinal perspective of quinolones: A review. Bioorganic Chemistry, v. 92, p. 103291, 2019.

SIGOLI, Fernando Aparecido; BISPO JR, Ailton Germano; FILHO, Paulo Cesar de Sousa. Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações. 1. ed. Editora Átomo, 2022.