UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Química
Campus de Araraquara

Fernanda Cesar dos Santos

Luminescência de filmes de Langmuir e de sólidos estendidos de complexos neutros de európio

Araraquara
2017

FERNANDA CESAR DOS SANTOS

Luminescência de filmes de Langmuir e de sólidos estendidos de complexos neutros de európio

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Fernanda Cesar dos
S237L Luminescência de filmes de Langmuir e de sólidos estendidos de complexos neutros de európio / Fernanda Cesar dos Santos. – Araraquara : [s.n.], 2017
89 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marian Rosaly Davolos

1. Luminescência. 2. Filmes monomoleculares. 3. Európio. 4. Compostos de coordenação. 5. Metais de terras raras. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

FERNANDA CESAR DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 27 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP

Profª Drª Elizabeth Berwerth Stucchi
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP

Prof. Dr. Luciano Caseli
Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP / Diadema - SP

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Fernanda Cesar dos Santos

Nome em citações bibliográficas: SANTOS, F. C.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Laboratório de Materiais Luminescentes, Departamento de Química Geral e Inorgânica, localizado na rua Prof. Francisco Degni, 55, bairro: Quitandinha CEP 14800-060 - Araraquara, SP

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura Plena em Química

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Concluído em Dezembro de 2014, com período sanduíche na Universidad de Alicante-Espanha (2012-2013).

Ensino Médio

Escola Técnica Estadual Sylvio de Mattos Carvalho. Matão/SP. Concluído em Dezembro de 2008.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

BUENO, PAULO R.; GONÇALVES, LUÍS M.; **SANTOS, F. C.**; DOS SANTOS, MARCIO L.; BARROS, A. A.; FARIA, RONALDO C. Electrogravimetric Analysis by Quartz-Crystal Microbalance on the Consumption of the Neurotransmitter Acetylcholine by Acetylcholinesterase. Analytical Letters. , v.46, p.258 / - 265, 2013.

SANTOS, F. C.; GONÇALVES, L. M.; RICCARDI, C. S.; BARROS, A. A.; BUENO, P. R. Quartz crystal microbalance as a tool for kinetic enzymatic assays by variation of pH. Analytical Biochemistry (Print). , v.418, p.152 - 154, 2011.

Apresentações de trabalhos

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Langmuir films of europium betadicetonate complexes monitored by in situ luminescence. **LB2016-International Conference on Organized Molecular Films** (ICOMF16) realizada em Helsinki – Finlândia no período de 25 a 29 de Julho de 2016.

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Luminescência in situ: instrumentação para detecção da luminescência de sistemas bidimensionais durante a preparação de filmes de Langmuir. **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira**

de Química (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia –SP no período de 25 a 28 de Maio de 2015.

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Luminescent properties of solid bulk, Langmuir and Langmuir-Blodgett films of Eu^{3+} complexes. **XII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat 2014) realizada em João Pessoa – PB o período de 28 de setembro a 02 de Outubro de 2014.

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R. Propriedades luminescentes e filmes de Langmuir de complexos de Eu^{3+}. **XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp** (CIC 2014) realizado em Araraquara-SP no período de 15 a 16 de Outubro de 2014.

SANTOS, F. C.; WATANABE, A.M.; ARENA, F. A.; RICCARDI, C. S.; SANTOS, M. L.; BUENO, P. R. Aplicação da Microbalança à Cristal de Quartzo para estudo em tempo real da cinética enzimática: efeitos do pH. **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2011) realizada em Florianópolis em 2011.

SANTOS, F. C.; WATANABE, A.M.; RICCARDI, C. S.; SANTOS, M. L.; BUENO, P. R. Aplicação da Microbalança á Cristal de Quartzo para estudo em tempo real da cinética enzimática: efeitos do pH e de inibição. **XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp** (CIC 2011) realizado em Araraquara-SP em 2011.

ATIVIDADES COMPLEMENTARES

Representante discente junto ao Conselho da Pós-Graduação em Química 2015-2016.

O Senhor é o meu pastor, nada me faltará

Salmo 23

Dedicatória

Ao **papai Fernando,** por me ensinar a valorizar tudo ao nosso redor e a buscar a humildade em qualquer situação.
À **mamãe Regina** por me ensinar a ser forte quando eu não quero ou quando penso que não consigo.
Ao **Fábio**, o meu grande professor, amigo e companheiro.
Ao **Nandinho**, meu nego e pra sempre protegido.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, por todo cuidado e sustentação no decorrer dos meus dias;

À minha família por todo apoio incondicional e direcionamento, sem a qual eu não teria toda a fortaleza necessária para atravessar o vale tenebroso;

À minha orientadora Marian Rosaly Davolos, pelo exemplo de força e persistência, e por me ensinar a batalhar pelos meus sonhos;

Aos amigos do Grupo de Oração Universitário, GOU, que fizeram a minha caminhada mais alegre;

Aos amigos do Grupo de Materiais Luminescentes, LML, pelos momentos de aprendizado, de trabalho em equipe e também pelos momentos de descontração, em especial ao Douglinhas, Giovanni, Gustavo, Higor García, Higor Henrique, Janete, João Henrique, Luís, Maiara, Maike, Ronan, professora Beth e professor Marco;

Aos amigos e companheiros que tive a oportunidade de conhecer, em especial Jhennifer, Riberto, Taís Alves, Tarsila e Yuka, além daqueles que caminharam comigo no início da minha jornada acadêmica e que dou muito valor para eles: Mariana, Natacha e Victor. Cada um com sua característica específica influenciou na minha vida;

Aos professores do IQ que eu tive a graça de ser aluna: o meu muito obrigada! Em especial, cito aqueles que me instigaram de forma única e que tenho uma dívida eterna: professores Marian Rosaly Davolos, Paulo Roberto Bueno, Sidineia Barrozo, Clóvis Augusto Ribeiro, Humberto Marcio Santos Milagre e Cecílio Sadao Fugivara;

Aos funcionários do Instituto de Química, por todo apoio e alegria que sempre demonstraram por mim, em especial ao Cláudio, Helena, Laércio e Reinaldo da Staepe. À Bel, Valéria, Cátia e Rosângela da Biblioteca. Ao Dirton, Gaspar e ao José do apoio técnico pelas prazerosas conversas nos corredores. À toda equipe de seguranças, em especial Eliabem, Rogério e Raquel. O dia podia estar todo esquisito, porém uma conversa ou um simples sorriso deles revigorava o meu dia;

Ao LBLab do Grupo de Polímeros Prof Bernhard Gross, do Instituto de Física da USP de São Carlos pela disponibilidade de utilização da Microscopia de Ângulo Brewster;

Ao apoio financeiro da Capes (6 meses) e da Fapesp (18 meses) nº de processo 2015/12630-4, por me introduzir no mar da investigação;

E por fim, ao Instituto de Química da UNESP-Araraquara, que me recebeu tão bem durante a minha graduação e o meu mestrado e me fez enxergá-lo como minha segunda casa, onde encontrei carinho, trabalho duro e muito amor. As raízes que criei aqui irão comigo por toda minha vida.

RESUMO

Materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos possuem muitas aplicações tecnológicas, tais como em dispositivos emissores de luz ou dispositivos ópticos moleculares, tendo consequentemente um interesse na busca e no estudo aprofundado desses materiais, com destaque para estudos de controle de sua conformação. Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos betadicetonatos de európio quando conformados em sólido estendido e em filmes mistos de Langmuir e de Langmuir-Blodgett do complexo neutro e do espaçador. As técnicas utilizadas foram as espectroscopias de luminescência por excitação de UV-Vis e por excitação de raios X, especialmente a espectroscopia de luminescência *in situ* por excitação UV-Vis durante a formação dos filmes de Langmuir. Para o estudo dos filmes, foram obtidas isotermas de pressão de superfície versus área molecular dos sistemas mistos do complexo na presença de ácido esteárico ou na presença de brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA), curvas de estabilidade, curvas de reversibilidade dos filmes mistos na superfície aquosa e deposições de tais filmes a um substrato vítreo, além do acompanhamento da formação do filme de Langmuir por Microscopia de Ângulo Brewster (BAM). As medidas de estabilidade e reversibilidade indicaram a formação de possíveis aglomerados dos filmes mistos utilizando o ácido esteárico como agente espaçador, enquanto que os filmes mistos na presença do DODA se mostraram mais estáveis na superfície aquosa. As imagens de BAM revelaram que o DODA atua eficazmente no processo de homogeneidade do filme dos complexos de európio e as medidas de luminescência *in situ* mostraram a dependência da intensidade de emissão na homogeneidade do filme. Os filmes de Langmuir-Blodgett do sistema misto complexo/espaçador mostraram a prevalência das forças coesivas sobre as forças adesivas das espécies na superfície aquosa. Este estudo mostrou o quão atrelado está a organização molecular dos materiais com a luminescência.

Palavras-chave: Complexos betadicetonatos de európio (III). Filmes monomoleculares auto-organizados. Luminescência *in situ*.

ABSTRACT

Luminescent materials based on lanthanide ions have many technological applications, such as in light emitting or molecular optical devices, resulting in an interest in the searching and in the deep study of these materials, especially in studies of their conformation control. In this work, it was studied the structural and spectroscopic properties of europium betradetonate complexes when conformed in bulk solid and in Langmuir and Langmuir-Blodgett mixed films of the neutral complex and the surfactant. The experimental techniques applied were luminescence spectroscopy by UV-Vis and X-rays excitation, especially the in situ luminescence spectroscopy by UV-Vis excitation during the formation of the Langmuir films. For the study of the films, were obtained isotherms of surface pressure versus molecular area of mixed complex in the presence of stearic acid or in the presence of dimethyldioctadecylammonium bromide (DODA), stability curves, reversibility curves of the mixed films on the aqueous surface beyond the deposition of such films to a glassy substrate, besides the monitoring of Langmuir film formation by Brewster Angle Microscopy (BAM). The stability and reversibility measures indicated the formation of possible agglomerates of the mixed films using stearic acid as a spacer, whereas the mixed films in the presence of DODA showed to be more stable on the aqueous surface. The BAM images revealed that DODA works effectively in the process of film homogeneity of the europium complexes and in situ luminescence measurements have shown the dependence of the emission intensity on the homogeneity of the film. Langmuir-Blodgett films of the mixed complex / spacer system showed the prevalence of cohesive forces over the adhesive forces of the species on the aqueous surface. This study showed how attached the molecular organization of the material with the luminescence.

Keywords: Europium (III) complexes. Self-organized molecular films. In situ luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. 20

Figura 2 - Esquema ilustrando os processos de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão (E) que ocorre via Efeito Antena. 22

Figura 3 - Fórmula estrutural plana dos ligantes orgânicos. a) 2,2 bipiridina (bipy) e a b) 1,10 fenantrolina (phen). 22

Figura 4 - Estruturas de algumas β-dicetonas utilizadas na coordenação aos íons Ln^{3+}: Acetilacetona (Hacac), Tenoiltrifluoracetona (Htta), Hexafluoracetilacetona (Hhfac) e Dibeonzoilmetano (Hdbm). 23

Figura 5 - Esquema do grau de organização das moléculas dependente do fechamento das barreiras móveis em Cuba de Langmuir. 25

Figura 6 - Isoterma π X A do surfactante ácido esteárico. 26

Figura 7 - Tipos de deposição a) tipo X, b) tipo Y e c) tipo Z.....27

Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação dos complexos. 32

Figura 9 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante a) Htta e dos complexos de európio b) $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, c) $[Eu(tta)_3(phen)]$ e d) $[Eu(tta)_3(bipy)]$. 34

Figura 10 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação em 318 nm.....36

Figura 11 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 700W).....37

Figura 12 - Espectros de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$, registrados a 298 K com excitação por raios X após 1 min e 150 min de exposição à radiação X. 38

Figura 13 - Decaimento da intensidade de emissão do complexo [Eu(tta)3(phen)], exposto durante 150 minutos à radiação X. 39

Figura 14 - Placa de Wilhemy a) vista de frente e b) vista de lado ao longo da espessura. 41

Figura 15 - Elipsômetro utilizado para registro das imagens de BAM. 44

Figura 16 - Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado. 46

Figura 17 - Imagens do sistema montado para realização de medidas in situ de fotoluminescência dos filmes de Langmuir dos complexos de európio. 46

Figura 18 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico utilizando 200μL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 48

Figura 19 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) 200 µL, b) 300 µL, c) 400 µL, d) 500 µL, e) 600 µL e f) 1000 µL.....49

Figura 20 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura: a) do sistema misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:acido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]. 50

Figura 21 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(bipy)] e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura, a) 200µL, b) 300µL, c) 400µL, d) 600µL e e) 1000uL.....52

Figura 22 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de agua ultrapura a) do sistema misto [Eu(tta)$_3$(bipy)]:ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo [Eu(tta)$_3$(bipy)].....53

Figura 23 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$] e do sistema misto [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de agua ultrapura, a) 200 µL, b) 300 µL, c) 400 µL, d) 500 µL , e) 600 µL e f) 1000 µL. 54

Figura 24 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) do sistema misto [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]:ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]. 55

Figura 25 - Fórmula estrutural plana do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA), de fórmula molecular (CH$_3$)$_2$N[(CH$_2$)$_{17}$CH$_3$]$_2$Br.....56

Figura 26 - Fórmula estrutural plana do ácido esteárico, de fórmula molecular CH$_3$(CH$_2$)$_{16}$COOH. 56

Figura 27 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante DODA utilizando 60 µL de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.....56

Figura 28 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na proporção de 6:1 utilizando 200 µL de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 57

Figura 29 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas π X A dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos dos complexos:ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 300 µL de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) [Eu(tta)$_3$(phen)], b) [Eu(tta)$_3$(bipy)] e c) [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]. 58

Figura 30 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas π X A do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na proporção 6:1, utilizando 300 µL de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 59

Figura 31 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura, a) $[Eu(tta)_3(phen)]$, $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. 61

Figura 32 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos agentes espaçadores (surfactantes) utilizando solução em clorofórmio (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) Ácido Esteárico (100 µL) e b) DODA (60 µL). 62

Figura 33 - Curvas de estabilidade do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$:DODA na proporção 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 63

Figura 34 - Princípios da Microscopia de Ângulo Brewster. 64

Figura 35 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} adicionando 200µL na cuba. 65

Figura 36 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 65

Figura 37 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 66

Figura 38 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 67

Figura 39 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL da solução (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 68

Figura 40 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 69

Figura 41 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 70

Figura 42 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. ...70

Figura 43 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster durante a formação do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e DODA, na proporção 6:1, respectivamente, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5X10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 71

Figura 44 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e DODA, na proporção de 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5X10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura. 72

Figura 45 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão sob excitação em 318nm do sistema complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente. b) Variação de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ integrada em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A do filme de Langmuir. 73

Figura 46 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Variação da relação de intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente e b) Variação da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente.....74

Figura 47 – Comparação dos espectros de luminescência do filme misto de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico na proporção de 1:1 em diferentes posições das barreiras, com excitação em 318 nm. 76

Figura 48 - Comparação dos espectros de luminescência do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] excitado em 318 nm quando conformado em filme misto de Langmuir e em sólido estendido.....77

Figura 49 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)$_3$(bipy)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000uL durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Variação de intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A s dos filmes de Langmuir. 77

Figura 50 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)] :DODA 6:1 e volume de 200 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Isotermas π X A dos filmes de Langmuir sobrepostas à variação de intensidade da emissão integrada em função da área molecular. 78

Figura 51 - Medida de luminescência in situ: a) Triplicata da Isoterma π X A do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na proporção 6:1 utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5X10^{-4}$ mol L^{-1}) e b) Intensidade de emissão integrada com barra de erro. 79

Figura 52 - Taxas de transferências dos complexos [Eu(tta)$_3$(bipy)], [Eu(tta)$_3$(phen)] e [Eu(tta)$_3$(H_2O)$_2$] em ácido esteárico (AE) na proporção 1:1 em função do numero de monocamadas. 81

Figura 53 - Taxas de transferências dos complexos [Eu(tta)$_3$(bipy)], [Eu(tta)$_3$(phen)] e [Eu(tta)$_3$(H_2O)$_2$] em DODA na proporção 6:1 em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 200 µL na Cuba.....82

Figura 54 - Taxas de transferências do agente espaçador DODA (5×10^{-4} molL^{-1}) em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 60 µL na Cuba. 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos da série dos lantanídeos, configurações e raios iônicos do Ln^{3+}.....19

Tabela 2 - Características das transições do íon Eu^{3+}. 21

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ $[Eu(tta)_3(bipy)]$. 30

Tabela 4 - Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.....34

Tabela 5 - Valores dos parâmetros das deposições utilizados na preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett.....43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 Materiais Luminescentes 18
1.2 Filmes moleculares auto-organizados 23
2 OBJETIVOS 28
2.1 Objetivo geral 28
2.2 Objetivos específicos 28
3 COMPLEXOS LUMINESCENTES 30
3.1 Procedimento Experimental 30
3.1.1 Reagentes 30
3.1.2 Preparo das soluções 30
3.1.3 Caracterização dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(bipy)]$ 32
3.1.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho 32
3.1.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) 32
3.1.3.3 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) 33
3.2 Resultados e Discussão 33
3.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) 33
3.2.2 - Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) 35
3.2.3 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) 36
4 FILMES MONOMOLECULARES 40
4.1 Procedimento Experimental 40
4.1.1 Preparo das soluções dos complexos, DODA e de ácido esteárico 40
4.1.2 Preparo dos Filmes de Langmuir 41
4.1.3. Preparo dos Filmes de Langmuir-Blodgett (Filmes LB) 42
4.1.3.1. Processo de limpeza dos substratos vítreos 42
4.1.3.2. Processo de hidrofilização dos substratos vítreos 42
4.1.3.3. Preparação dos filmes LB 43
4.1.4. Caracterização dos filmes 43
4.2 Resultados e Discussão 47
4.2.1 Filmes de Langmuir 47
4.2.1.1 Pressão de superfície em função da área molecular (isoterma πXA) 47

4.2.1.2 Avaliação da reversibilidade do processo de organização da monocamada 58
4.2.1.3 Avaliação da estabilidade da monocamada 60
4.2.1.4 Microscopia de Ângulo Brewster (BAM) 63
4.2.1.5 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ 72
4.2.2. Filmes de Langmuir-Blodgett.....80
5 CONCLUSÕES 84
6 PERSPECTIVAS.....86
REFERÊNCIAS.....87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Materiais Luminescentes

O fenômeno de luminescência é conhecido desde a antiguidade, em que se baseava na observação da emissão de luz decorrente de processos naturais, tal como a aurora boreal ou a luz provinda de plantas, peixes e insetos, intrigando o homem no decorrer da história e o motivando para compreender este fenômeno.

Assim, a partir de estudos, os materiais luminescentes foram definidos como compostos que emitem radiação visível após excitação eletrônica, fenômeno que pode ocorrer pela incidência de fótons (visível, UV, raios X, etc.) ou partículas (feixe de elétrons, ou de outras partículas.) sobre o material ou pela energia liberada a partir de uma reação química, pelo atrito, pressão, etc (BLASSE ; GRABMAIER 1994).

Dentre os diversos materiais luminescentes conhecidos, os contendo íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) destacam-se pelas muitas aplicações em que estão inseridos (HÄNNINEN ; HÄRMA 2011).

1.1.1 Propriedades Espectroscópicas dos íons Ln^{3+}

Os lantanídeos são os elementos da tabela periódica cujos números atômicos variam de 57 a 71, isto é, desde o lantânio até o lutécio, representado pela Tabela 1. Estes elementos em conjunto com o Escândio e o Ítrio (números atômicos 21 e 39) são conhecidos tradicionalmente como “terras raras” (SOUSA FILHO ; SERRA 2014).

A expressão de terras raras é inadequada para tratar desses elementos, uma vez que receberam o termo “terra”, porque inicialmente eram reconhecidos na forma de óxidos que se pareciam com terra. E o termo “rara” também é impróprio, porque muitos lantanídeos são mais abundantes que outros elementos que não são considerados como raros (MARTINS ; ISOLANI 2005).

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no raio iônico com o aumento do número atômico, como é possível observar na Tabela 1. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f.

Tabela 1 - Elementos da série dos lantanídeos, configurações e raios iônicos do Ln^{3+}.

Número atômico	Elementos	Símbolo	Configuração Eletrônica	Raio Iônico (pm) Ln^{3+}
57	Lantânio	La	$[Xe]4f^{0}5d^{1}6s^{2}$	1,06
58	Cério	Ce	$[Xe]4f^{2}6s^{2}$	1,010
59	Praseodímio	Pr	$[Xe]4f^{3}6s^{2}$	0,990
60	Neodímio	Nd	$[Xe]4f^{4}6s^{2}$	0,983
61	Promécio	Pm	$[Xe]4f^{5}6s^{2}$	0,970
62	Samário	Sm	$[Xe]4f^{6}6s^{2}$	0,958
63	Európio	Eu	$[Xe]4f^{7}6s^{2}$	0,947
64	Gadolíneo	Gd	$[Xe]\ 4f^{7}5d^{1}6s^{2}$	0,938
65	Térbio	Tb	$[Xe]\ 4f^{9}6s^{2}$	0,923
66	Disprósio	Dy	$[Xe]\ 4f^{10}6s^{2}$	0,912
67	Hólmio	Ho	$[Xe]\ 4f^{11}6s^{2}$	0,901
68	Érbio	Er	$[Xe]\ 4f^{12}6s^{2}$	0,890
69	Túlio	Tm	$[Xe]\ 4f^{13}6s^{2}$	0,880
70	Itérbio	Yb	$[Xe]\ 4f^{14}6s^{2}$	0,868
71	Lutécio	Lu	$[Xe]\ 4f^{14}5d^{1}6s^{2}$	0,861

Fonte: (SHANNON 1976, ATKINS ; JONES 2006).

Os íons lantanídeos possuem muitas aplicações devido a suas propriedades características, fazendo com que os compostos de coordenação baseados nesses íons sejam explorados como dispositivos moleculares conversores de luz (*LCMSs – Light Conversion Molecular Devices*), estando entre eles os dispositivos emissores de luz, dispositivos ópticos moleculares, células solares, dosímetros, entre outros. É importante ressaltar que essas aplicações não se restringem apenas aos compostos de coordenação, mas também aos óxidos, sais, sejam eles puros ou dopados (KITAI 2008).

Entre os lantanídeos, todos seus átomos neutros possuem uma configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (exceto o Lantânio, pois não possui elétrons f no estado fundamental). As propriedades eletrônicas do subnível $4f^n$ são pouco afetadas pelo ambiente químico, uma vez que os elétrons nesses orbitais encontram-se blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$ (COTTON 2006). Este fenômeno é comprovado quando se observa os espectros de absorção e emissão dos compostos Ln^{3+}, que tanto no estado sólido como em solução, exibem bandas extremamente finas oriundas das transições intraconfiguracionais 4f.

A pequena influência dos efeitos do campo ligante e a magnitude das interações das configurações eletrônicas do subnível $4f^n$ são: campo central, acoplamentos dos orbitais d e f (10^5 cm^{-1}), repulsão intereletrônica (Russel-Saunders) (10^4 cm^{-1}), acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) e campo cristalino (10^2 cm^{-1}), representado na Figura 1. Apesar da pequena perturbação sobre elétrons 4f, estes apresentam energias que são determinadas pela magnitude das interações spin-órbita nos íons, interação por combinação de repulsão intereletrônica com os ligantes, e também por interações com o campo cristalino (BLASSE ; GRABMAIER 1994).

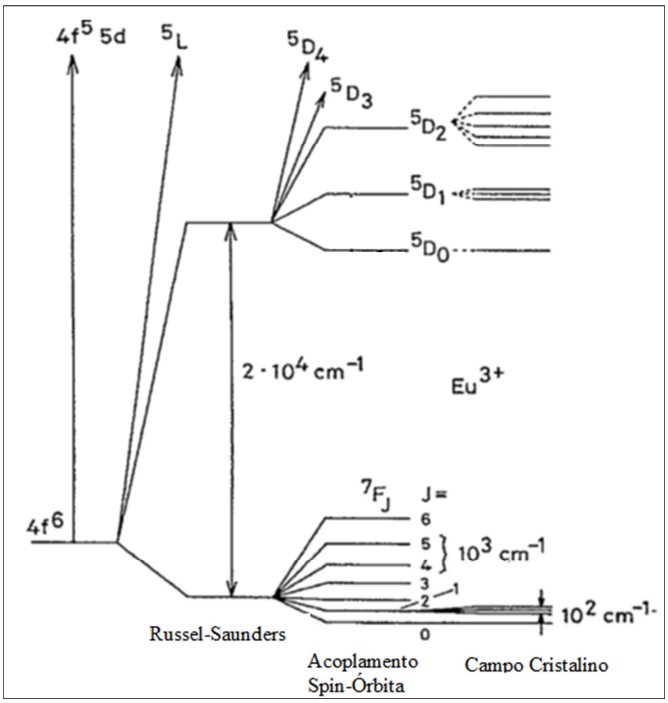


Figura 1 - Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.
Fonte: Adaptada de (BÜNZLI 1987).

1.1.2 Íons Eu^{3+}: sonda estrutural

Dentre os lantanídeos, destacam-se os íons Eu^{3+}, por possuírem propriedades luminescentes ímpares, como emissão intensa na região visível do espectro eletromagnético, com alta pureza de cor e tempo de vida que varia de 10^{-9} a 10^{-3} segundos, oferecendo perspectivas atrativas para a obtenção de dispositivos ópticos de alto desempenho. Além disso, pode atuar como sonda estrutural para investigar o ambiente químico ao redor do íon, pelo fato de que todas as transições partem do

nível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (BINNEMANS 2015). A Tabela 2 apresenta as principais transições do íon Eu^{3+} e suas características.

Tabela 2 - Características das transições do íon Eu^{3+}.

Transição	Induzida por	Região / nm	Características
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	DE	570-585	Proibida por ΔJ, observada em simetria sem centro de inversão
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	DM	585-605	Intensidade independente da simetria e do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	DE	605-640	Hipersensível, intensidade fortemente dependente da simetria e do ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	DE	640-660	Proibida por ΔJ
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	DE	680-715	Intensidade dependente da simetria e do ambiente químico, mas não é hipersensível
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	DE	740-770	Proibida por ΔJ, raramente observada
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	DE	810-840	Raramente observada

Fonte: (BINNEMANS 2015, OLIVEIRA 2016).

Entre todas as transições, é possível ressaltar que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que por ser hipersensível ao ambiente químico, qualquer mudança na simetria influenciará diretamente na intensidade dessa banda, sendo esta comparada com a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Se a banda $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ for mais intensa que a banda $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ representará um sítio não centrossimétrico.

Também o numero de linhas de cada uma das transições devido ao desdobramento por abaixamento de simetria fornece valiosas informações, caracterizando o íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica (BUNZLI ; ELISEEVA 2011, BINNEMANS 2015).

1.1.3 Mecanismos de transferência de energia - Efeito Antena

Os íons lantanídeos possuem uma baixa intensidade de emissão devido à sua baixa absortividade molar. Os baixos valores estão relacionados às proibições das regras de seleção utilizadas para as transições intraconfiguracionais 4f-4f, desfavorecendo assim os mecanismos de luminescência.

Para favorecer a ocorrência do mecanismo de luminescência, se utilizam ligantes orgânicos que possuem altos valores de absortividade molar e são capazes de transferir a energia absorvida para os íons lantanídeos. Esse processo é denominado “efeito antena” e ocorre via uma sequência de absorção (A), transferência de energia intramolecular (TE) e emissão (E), envolvendo componentes absorvedores (ligantes) e emissores (íon lantanídeo) distintos, como mostrado na Figura 2 (CROSBY, WHAN et al. 1961). Deste modo torna-se possível obter conversão de luz com alta eficiência das transições 4f-4f dos íons lantanídeos.

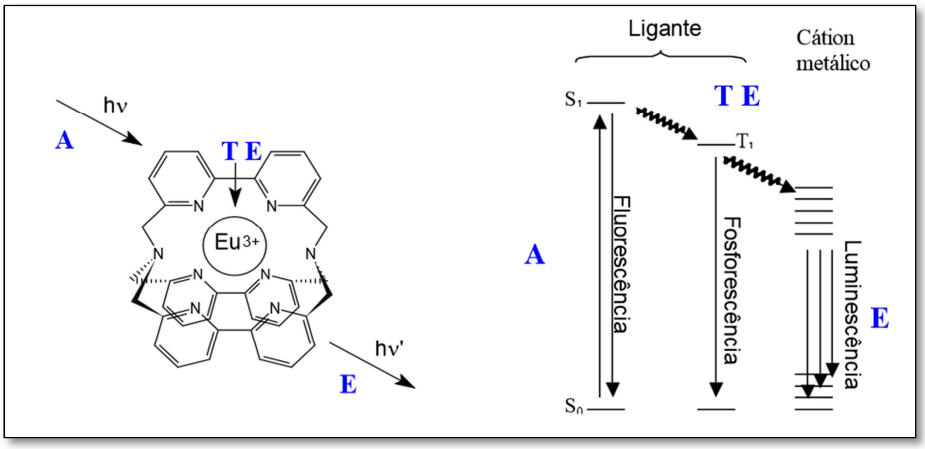


Figura 2 - Esquema ilustrando os processos de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão (E) que ocorre via Efeito Antena.
Fonte: (NOVA 2003).

Neste trabalho, foram utilizados os ligantes orgânicos 1,10 fenantrolina e 2,2 bipiridina representados na Figura 3 como ligantes neutros, além dos ligantes aniônicos β-dicetonatos que serão abordados no tópico a seguir.

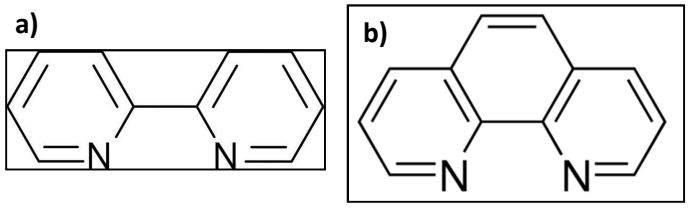


Figura 3 - Fórmula estrutural plana dos ligantes orgânicos. a) 2,2 bipiridina (bipy) e a b) 1,10 fenantrolina (phen).

1.1.4 Ligantes β-dicetonatos

As β-dicetonas ou 1,3- dicetonas representam uma classe de compostos orgânicos, onde duas carbonilas estão separadas por um carbono-α. Entre as β-dicetonas, a acetilacetona (Hacac) é a estrutura mais simples e de menor massa molecular, pois possui dois substituintes metilas (-CH_3) (BINNEMANS 2005). Já as

outras β-dicetonas apresentam como grupo funcional, outros substituintes mais complexos, como grupos de funções aromáticas ou de heteroaromáticos.

As β-dicetonas também são conhecidas por apresentar tautomerismo ceto-enólico, onde as duas espécies existem em equilíbrio, potencializando assim a estabilidade durante a coordenação aos íons lantanídeos, uma vez que possuem moléculas de oxigênio que atuam como doadores de elétrons que se ligam covalentemente ao íon lantanídeo (RICHARDS, OSTERWYK et al. 2008), proporcionando uma estabilidade termodinâmica provinda da coordenação com os esses ligantes bidentados. A Figura 4 apresenta as estruturas das β-dicetonas mais utilizadas na síntese de complexos com íons lantanídeos.

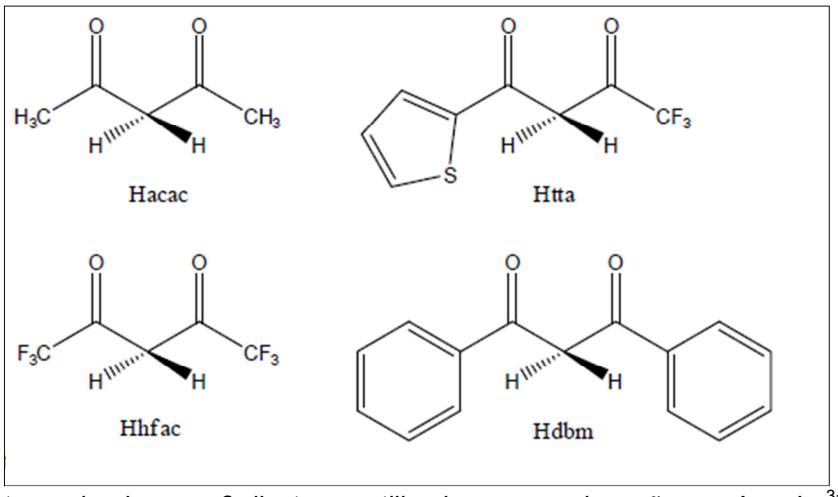


Figura 4 - Estruturas de algumas β-dicetonas utilizadas na coordenação aos íons Ln^{3+}: Acetilacetona (Hacac), Tenoiltrifluoracetona (Htta), Hexafluoracetilacetona (Hhfac) e Dibeonzoilmetano (Hdbm).
Fonte: (BINNEMANS 2005, CAMACHO 2013).

1.2 Filmes moleculares auto-organizados

1.2.1 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Benjamin Franklin (1774) foi o primeiro a estudar as monocamadas formadas na interface ar-líquido seguindo um método científico, o qual estimulou a continuação da pesquisa nesse novo campo.

Assim, Irving Langmuir (1881-1957) obteve grande destaque por parte da comunidade científica, resultando em um Prêmio Nobel de Química em 1932. Seu trabalho confirmou que as camadas das moléculas anfifílicas espalhadas sobre a superfície aquosa, conhecido como Filmes de Langmuir, possuem a espessura de

uma camada molecular simples e concluiu que as moléculas estavam orientadas na superfície aquosa de tal maneira que a parte polar estava em contato com a água e a parte apolar direcionada verticalmente para o ar. Seus experimentos apoiaram a hipótese da existência de interações de curto alcance e serviram de base sobre os tipos de moléculas que podiam formar esses filmes moleculares (LANGMUIR 1917, LANGMUIR 1936).

Katherine Blodgett (1898-1979), sob orientação de Irving Langmuir, foi a primeira pessoa capaz de transferir uma monocamada de moléculas anfifílicas presente em uma superfície aquosa a um substrato sólido, formando assim os conhecidos Filmes de Langmuir-Blodgett (BLODGETT 1935).

O controle da organização das moléculas nesses filmes permite o seu uso para diversas aplicações, e atualmente vem se intensificando o uso no ramo do desenvolvimento tecnológico a partir de dispositivos com propriedades elétricas, ópticas, químicas ou biológicas, nas mais diversas aplicações em catálise, optoeletrônica ou sensoriamento (OLIVEIRA 2016).

1.2.2 Formação e estudo das monocamadas na interface ar-água em Cuba de Langmuir

A formação das monocamadas na interface ar-água se baseia na insolubilidade das moléculas em água, mais precisamente da característica anfifílicas delas, visto que a parte polar (grupos funcionais como amina, ácido carboxílico ou álcool) se direcionará para a água e a parte apolar (cadeias alifáticas) se direcionará para o ar.

Os filmes de Langmuir são preparados adicionando sobre a subfase aquosa uma determinada quantidade do composto a ser estudado, solubilizado em um solvente volátil e insolúvel em água, ocupando assim toda a área da interface disponível do recipiente, conhecido como Cuba de Langmuir.

A partir do momento que há a completa evaporação do solvente, espera-se que as moléculas se organizem de tal forma que favorecem a situação mais estável e, para isso, há a auto organização das moléculas, onde a parte hidrofóbica se direciona para o ar e a parte hidrofílicas para a água.

Assim, após a auto organização, há a compressão dessas moléculas por barreiras móveis que tocam a superfície da água, como pode ser observado na Figura 5, forçando a aproximação das moléculas anfifílicas e consequentemente a compactação do filme, monitorado através de um sensor de pressão de superfície

(π) em função da área disponível por molécula na interface ar-água (TREDGOLD 1987).

A pressão de superfície, π, é dada pela diferença entre a tensão superficial da água pura (antes da adição da solução do composto) pela tensão superficial durante a formação do filme de Langmuir em cada momento de movimentação das barreiras móveis, sendo expressa pela Equação 1:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \qquad \text{Equação 1}$$

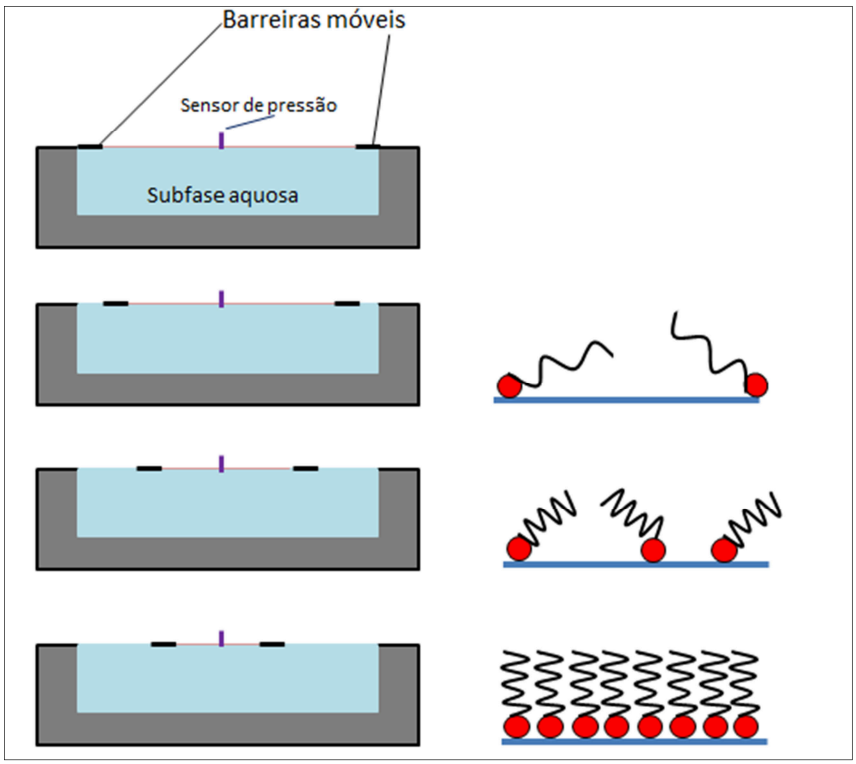


Figura 5 - Esquema do grau de organização das moléculas dependente do fechamento das barreiras móveis em Cuba de Langmuir.
Fonte: Próprio autor.

Depois da evaporação do solvente, a monocamada se comprime, reduzindo a área superficial disponível, a densidade superficial das moléculas aumenta, diminui γ e aumenta π. Dessa forma, a representação de π versus área molecular (A) aumenta quando a área diminui, representando pela isoterma da Figura 6. As isotermas π versus A trazem informações a respeito da estabilidade da monocamada na interface ar-água, da organização das moléculas e das interações entre elas.

As isotermas π versus A também contribuem para obtenção de parâmetros muito importantes: 1) o valor da área molecular limite, obtido pela extrapolação da reta da região de maior inclinação até a pressão de superfície zero, que corresponde a menor área ocupada por uma molécula com a maior compactação possível. 2) Pressão de Colapso (π_C), obtida pela pressão de superfície mais alta antes do rompimento da monocamada.

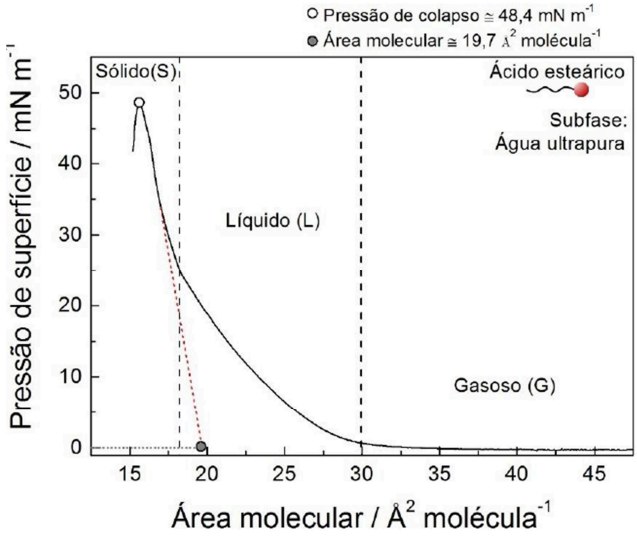


Figura 6 - Isoterma π X A do surfactante ácido esteárico.
Fonte: (OLIVEIRA 2016).

As isotermas de pressão de superfície em função da área molecular apresentam diferentes regiões, com diferentes estados de organização, análogos aos estados sólido, líquido e gasoso. O estado gasoso é conhecido assim por apresentar pressões de superfície baixas, correspondendo à existência de pouca interação entre as moléculas, como um gás bidimensional. Já na fase de líquido há o aumento da pressão de superfície, correspondendo o surgimento das interações moleculares à medida que o filme começa a adquirir uma fase mais compacta que o gás, sendo representado na Figura 6 pela região intermediária. E por último a fase de sólido corresponde ao máximo empacotamento do filme, isto é, é a fase que apresenta menor área disponível por molécula, estando na iminência do colapso desse filme molecular.

Após a organização das moléculas na superfície aquosa, é possível utilizar técnicas para transferência desse filme formado à um substrato sólido, formando assim um filme de Langmuir-Blodgett. É importante destacar que um dos grandes

diferenciais desse tipo de deposição é a organização à nível molecular e o controle da espessura a partir do número de deposição realizada (BLODGETT 1935, PETERSON 1990, FERREIRA, CAETANO et al. 2005).

Os tipos de deposição dependem da interação estabelecida entre a monocamada e o substrato com caráter hidrofílico ou hidrofóbico. Neste trabalho o substrato foi emerso/imerso através do filme de Langmuir organizado na interface líquido-gás de acordo com o tipo Y representado na Figura 7.

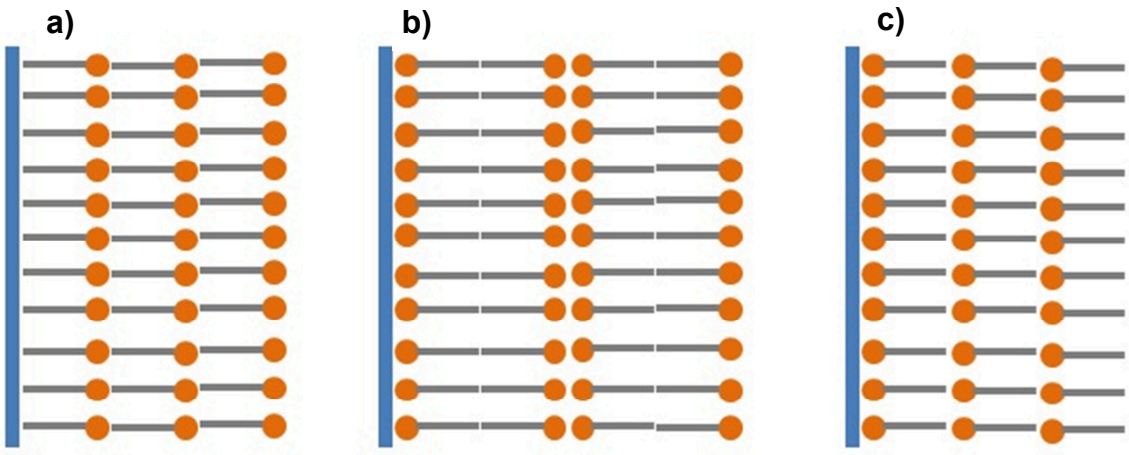


Figura 7 - Tipos de deposição a) tipo X, b) tipo Y e c) tipo Z.
Fonte: Próprio autor

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é o estudo das propriedades morfológicas e espectroscópicas, apresentadas por complexos de európio ($[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(phen)]$) quando conformados em sólido estendido, filme de Langmuir e filme de Langmuir-Blodgett.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste projeto podem ser divididos em três segmentos:

(i) Complexos Luminescentes (*bulk*)

- Preparar os complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(phen)]$;
- Caracterizar os sólidos por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS) e a espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).

(ii) Filmes de Langmuir

- Preparar filmes mistos complexo/espaçador, estudando o efeito da natureza do complexo e dos agentes espaçadores na organização das monocamadas e na luminescência;
- Estudar a estabilidade e a reversibilidade dos filmes mistos de complexos de európio em solução aquosa;
- Acompanhar a formação dos filmes de Langmuir por Microscopia de Ângulo Brewster;
- Otimizar os parâmetros relacionados às medidas de UV-PLS in situ;
- Correlacionar a organização e a estabilidade das monocamadas com as propriedades luminescentes monitoradas *in situ* durante a preparação dos filmes;

- Caracterizar as propriedades luminescentes do sistema misto durante a organização de filmes de Langmuir através de medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ*.

(iii) Filmes de Langmuir-Blodgett

- Preparar filmes mistos de Langmuir-Blodgett em substrato vítreo;
- Avaliar a taxa de transferência dos filmes de Langmuir-Blodgett, relacionando com os resultados provindos das medidas sobre os filmes de Langmuir.

Este trabalho será dividido em duas partes para facilitar o entendimento e a discussão dos resultados:

Tópico 3) Aborda o procedimento experimental e as caracterizações realizadas dos complexos de európio conformados em sólido *bulk*.

Tópico 4) Aborda o procedimento experimental e as caracterizações dos filmes monomoleculares.

E após, uma conclusão em que reuni ambas as partes.

3 COMPLEXOS LUMINESCENTES

3.1 Procedimento Experimental

3.1.1 Reagentes

Para síntese dos compostos a serem estudados, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ $[Eu(tta)_3(bipy)]$.

Reagentes	Fórmula / Símbolo	Procedência
Óxido de európio 99,99%	Eu_2O_3	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico 37% m/v	HCl	Synth
Etanol 99,9%	CH_3CH_2OH	J. T. Baker
Acetona P. A.	CH_3COCH_3	Merck
Hidróxido de sódio P.A.	NaOH	Sigma-Aldrich
Tenoiltrifluoracetona 99% (Htta)	$C_8H_5F_3O_2S$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio P.A.	NH_4OH	Synth
1,10 fenantrolina	$C_{12}H_8N_2$	Sigma-Aldrich
2,2 bipiridina	$C_{10}H_8N_2$	Sigma-Aldrich

Fonte: Próprio autor.

Os complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(bipy)]$ foram preparados seguindo os métodos descritos em (CHARLES ; OHLMANN 1965, ADATI 2006, WU, HE et al. 2007) e representados pelo fluxograma da Figura 8.

3.1.2 Preparo das soluções

Preparo da solução de $EuCl_3$ 0,1 mol L^{-1}

Em um béquer de 50 mL, foi adicionado 0,44g de Eu_2O_3 (2,5 x 10^{-3} mol de Eu^{3+}) e sobre esse reagente foram adicionados 10 mL de água destilada e 0,62 mL de solução concentrada de ácido clorídrico. Foram realizadas sucessivas trocas de água por evaporação, para diminuir a acidez da solução, e assim ajustado o pH para aproximadamente 5,0 com solução de hidróxido de amônio (0,1 mol L^{-1}). E, por fim, completado o volume de solução até 25 mL. A solução preparada foi titulada com EDTA 0,01 mol L^{-1}.

Preparo da solução de Htta 0,3 mol L^{-1}

Foi solubilizado 0,9998 g (4,5 x 10^{-3} mol) de Htta em 15 mL de etanol anidro.

Preparo da solução de NaOH 1 mol L^{-1}

Foi dissolvido 0,180 g (4,5 x 10^{-3} mol) de NaOH em 4,5 mL de água destilada.

Síntese do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, MM= 851,53 g mol^{-1}

Foram misturadas as soluções de Htta e NaOH preparadas. Deixou-se sob agitação durante 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 15 mL da solução de $EuCl_3$ preparada. Deixou-se sob agitação durante aproximadamente 2 horas, onde foi observada a formação de um sólido amarelo. O sólido foi filtrado, lavado com etanol, seco em dessecador e caracterizado.

Síntese do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$, MM = 995,71 g mol^{-1}

Foi pesado 0,1000 g (1,004 x 10^{-4} mol) do complexo precursor e dissolvido em 8 mL de etanol anidro. Foi pesado 0,0254 g (1,409 x 10^{-4} mol) do ligante 1,10-fenantrolina e dissolvido em 2 mL de etanol anidro. Adicionou-se a solução do ligante sobre a do precursor, sob agitação e aquecimento (50^{o}C). O sólido formado foi filtrado, lavado com etanol, seco em dessecador e caracterizado.

Síntese do complexo $[Eu(tta)_3(bipy)]$, MM = 971,69 g mol^{-1}

A massa 0,1000 g (1,029 x 10^{-4} mol) do complexo precursor foi dissolvida em 8 mL de etanol anidro. A massa 0,0220 g (1,409 x 10^{-4} mol) do ligante 2,2'-bipiridina foi dissolvida em 2 mL de etanol anidro. Adicionou-se a segunda solução do ligante sobre a primeira do precursor, sob agitação e aquecimento (50^{o}C). O sólido formado foi filtrado, lavado com etanol, seco em dessecador e caracterizado.

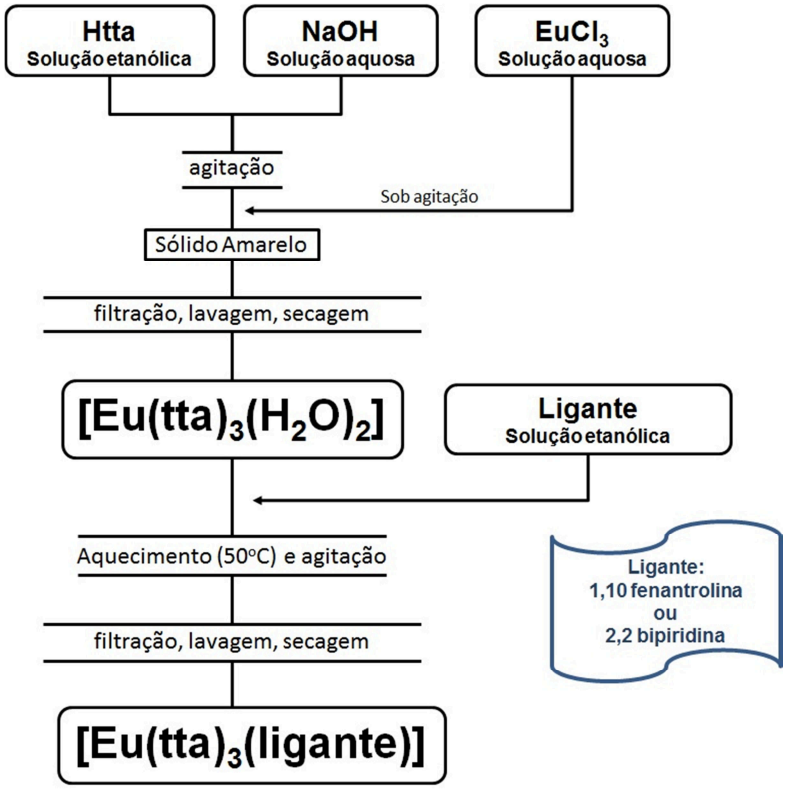


Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação dos complexos.
Fonte: Próprio autor.

3.1.3 Caracterização dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(bipy)]$

3.1.3.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos e dos ligantes foram obtidos preparando-se pastilhas do composto em KBr (aproximadamente 1:90, com pressão de cerca de 10 kbar no pastilhador). O intervalo espectral registrado foi de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 0,5 cm^{-1}, utilizando-se um espectrômetro FT-IR PERKIN ELMER 2000.

3.1.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. A) Para as medidas de excitação e de emissão foi utilizado o espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada contínua de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) em modo *front face*

(ângulo de detecção em relação à excitação igual a 22,5°). B) Para monitorar *in situ* o espectro de emissão da amostra durante a formação do filme, foi utilizada fibra óptica (200 µm *core*, 240-1200 nm, 1,8 m) acoplada em iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm). A detecção da fotoluminescência foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8024, *one way fiber bundle*, 200 µm *core*, HOH-UV/VIS, 2,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas mm^{-1} e detector tipo câmera CCD NEWTON DU940P-BV, Andor Tech., de 2048x512 pixels. Todos os espectros de emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e de detecção.

3.1.3.3 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

A excitação por raios X (espectro contínuo e linhas características do elemento cobre, na faixa de energias entre 1 e 20 keV) gerado em difratômetro de raios X RIGAKU, modelo 4032, com anodo de cobre estático. A detecção da fotoluminescência foi realizada através de fibra óptica (SR-OPT-8050, RoMack Inc., *one way fiber bundle*, 100 µm core, HOH-UV/VIS, 6,0 m) em configuração *front-face* acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas mm-1 e detector tipo câmera CCD iDus DV401A-BV, Andor Tech., de 1024x127 pixels. Todos os espectros de emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e detecção.

3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 9 apresenta os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante Htta e dos complexos de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ $[Eu(tta)_3(bipy)]$. No espectro do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ é possível observar uma banda larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H, atribuído a presença de água na esfera de coordenação. Também é possível identificar o deslocamento das bandas características do ligante orgânico Htta após a coordenação ao íon európio,

corroborando assim a formação do complexo precursor. As bandas referentes à essa coordenação estão atribuídas na Tabela 4.

O espectro do ligante Htta exibe a banda atribuída ao modo de estiramento C=O simétrico em 1658 cm^{-1}. No espectro do complexo, essa banda encontra-se deslocada para 1609 cm^{-1} (Δ= 49 cm^{-1}); indicando a coordenação do ligante ao íon európio. A mudança para menor frequência caracteriza a coordenação do ligante tta ao íon metálico devido ao enfraquecimento das ligações do grupo carbonil quando coordenado ao európio.

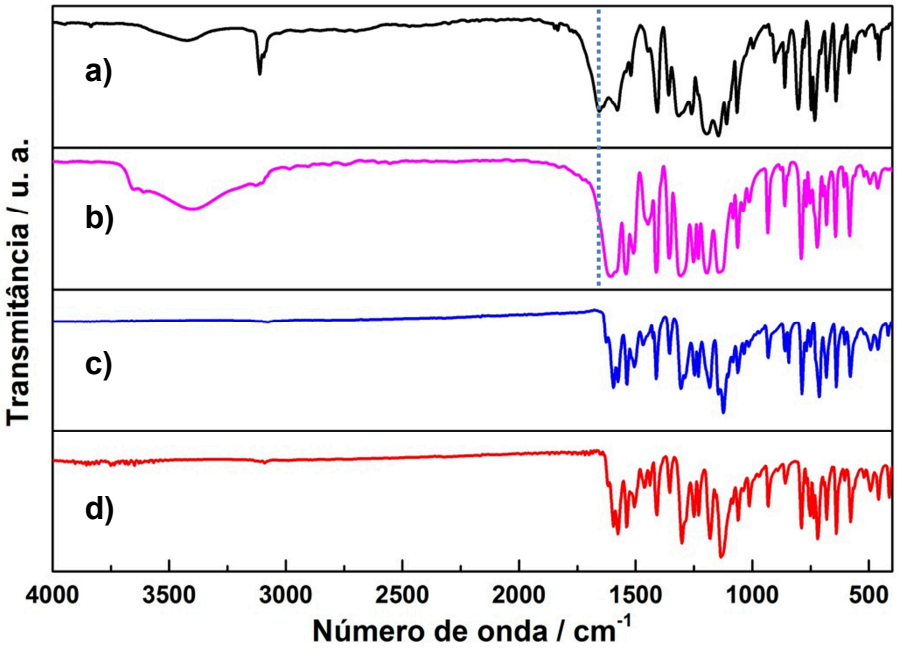


Figura 9 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante a) Htta e dos complexos de európio b) $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, c) $[Eu(tta)_3(phen)]$ e d) $[Eu(tta)_3(bipy)]$.

Tabela 4 - Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição	Valor da literatura / cm^{-1}
3429	Estiramento O-H	3550-3230
1658	C=O (cetonas insaturadas)	1700-1660
1578	C=O (cetonas insaturadas)	1610-1530
1408	Estiramento CF_3	1420-1210
1358	Estiramento CF_3	1420-1210
1315	Estiramento CF_3	1350-1150

Fonte: (NAKAMOTO 1986).

Também estão contidos na Figura 9 os espectros vibracionais dos complexos preparados [Eu(tta)$_3$(phen)] [Eu(tta)$_3$(bipy)] a partir do complexo precursor, representados pelas curvas azul e vermelha, respectivamente. Nota-se o desaparecimento da banda larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H da água decorrente da substituição pelos ligantes orgânicos bidentados de 1,10 fenantrolina e a 2,2 bipiridina.

3.2.2 - Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)

A Figura 10 apresenta os espectros de emissão dos complexos de európio com excitação na região do ultravioleta, registrados no intervalo de 575 nm à 725 nm. É possível observar as transições características do íon Eu^{3+}, sendo apresentadas e amplamente discutidas no artigo de revisão de Binnemans (BINNEMANS 2015). A transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta intensidade mais elevada que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicando que o európio ocupa um sítio não centrossimétrico nos três casos.

Comparando o espectro dos três complexos é possível observar qualitativamente que o espectro com maior intensidade de luminescência é o do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)], dado pela existência de um ligante com três anéis aromáticos, que potencializa a absorção de energia devido a maior deslocalização de elétrons.

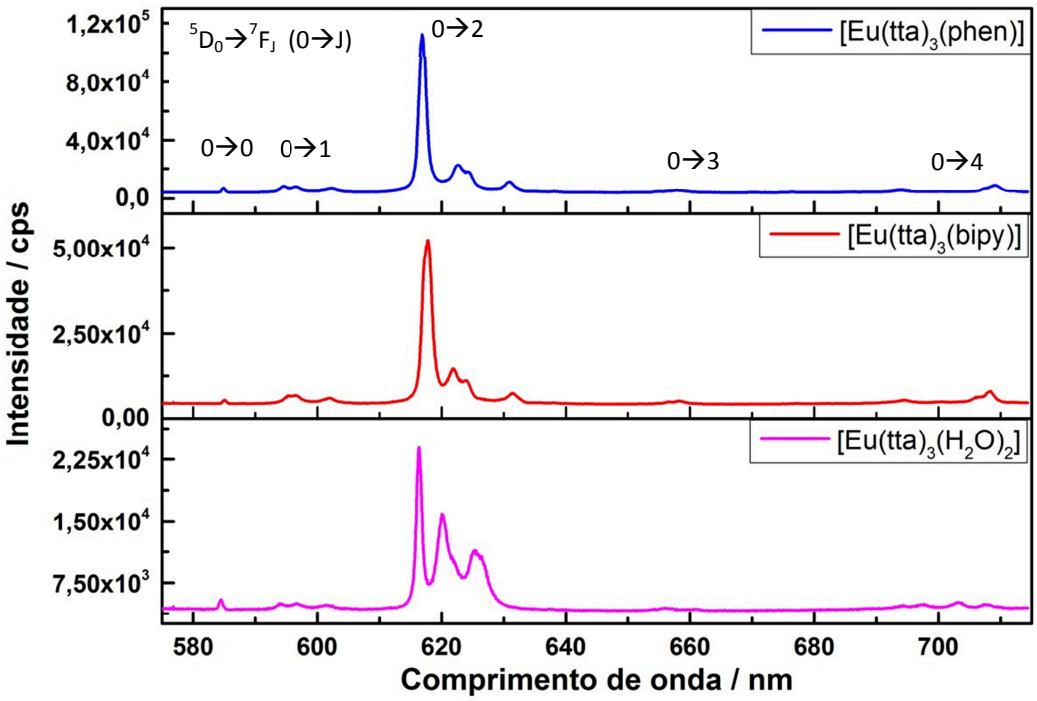


Figura 10 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação em 318 nm.

3.2.3 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

A Figura 11 apresenta os espectros de emissão dos complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ $[Eu(tta)_3(bipy)]$, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 700W). O perfil espectral de emissão é o mesmo observado nas medidas de UV-PLS.

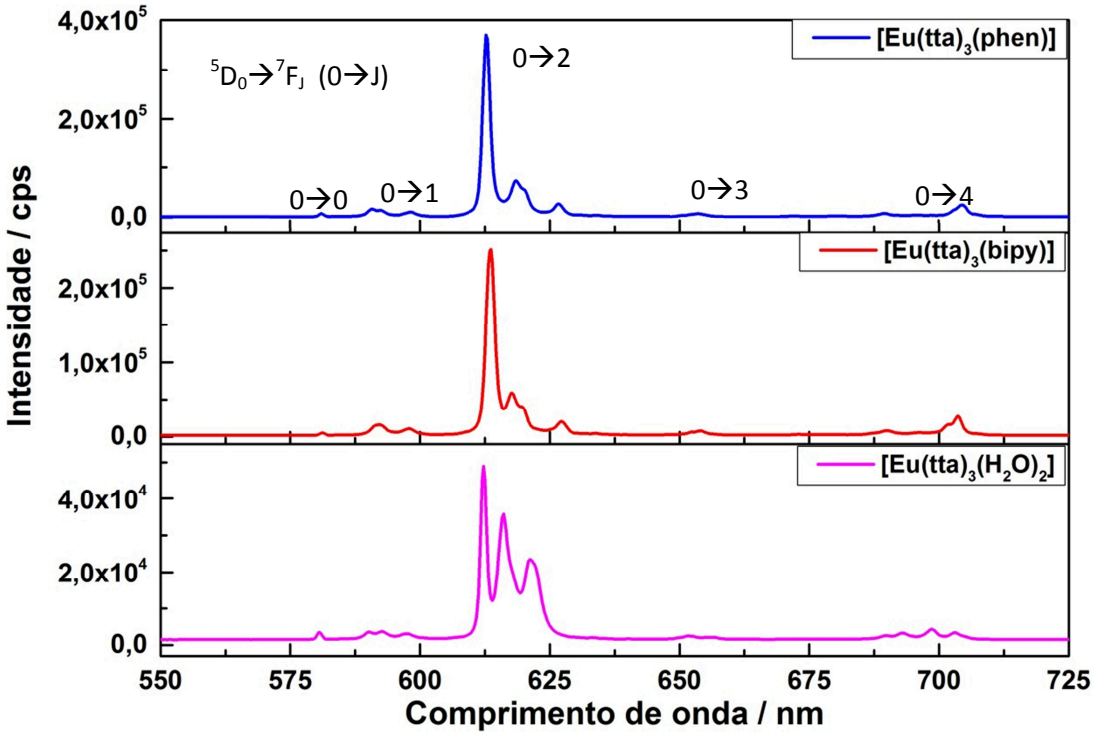


Figura 11 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 700W).

A partir da Figura 11 também é possível observar a proximidade maior do perfil espectral dos complexos [Eu(tta)$_3$(phen)] e [Eu(tta)$_3$(bipy)] que para o complexo [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]. Isso se deve ao fato dos ligantes fenantrolina e bipiridina serem semelhantes e que por serem bidentados e com o mesmo átomo doador levam a simetrias muito semelhantes (microssimetria), o que não ocorre com o ligante de água.

A potência do feixe de raios X é dependente da corrente de elétrons i (mA) que atinge o alvo de cobre e da diferença de potencial ddp (kV) que acelera os elétrons em direção ao alvo, dada pela Equação 2:

$$P = i\,X\,ddp \qquad \text{Equação 2}$$

Além de obter o perfil espectral do európio quando coordenado aos ligantes de bipiridina, fenantrolina e água, é interessante estudar a estabilidade do complexo frente à radiação X no decorrer do tempo. Assim, a Figura 12 apresenta os espectros do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] no início da exposição à radiação em 1 min e após 150 min. Nestas condições não são observadas mudança no perfil espectral e

diminuição significativa da intensidade de emissão, evidenciando que o complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] é estável sob essa radiação de alta energia nas condições realizadas de potência e de tempo de incidência.

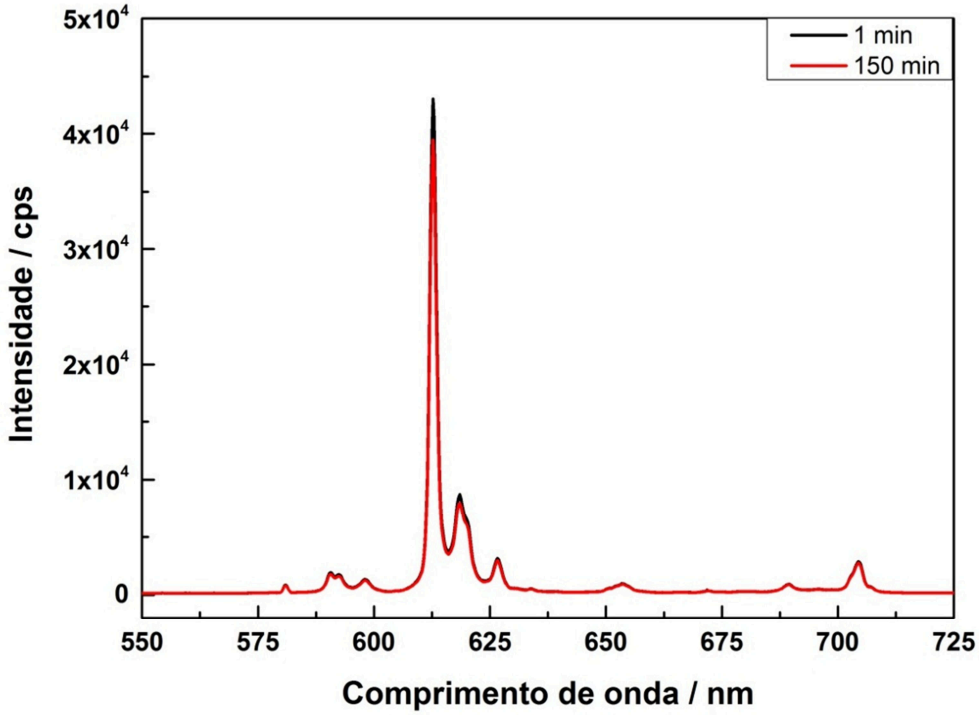


Figura 12 - Espectros de emissão do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)], registrados a 298 K com excitação por raios X após 1 min e 150 min de exposição à radiação X.

Já a Figura 13 demonstra a perda de intensidade de emissão da linha $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ durante a exposição à radiação X. Nota-se uma perda de aproximadamente de 8%, evidenciando a possível aplicação como cintiladores (OLIVEIRA 2016).

A diminuição da intensidade de emissão pode estar relacionada à ocorrência de defeitos no material devido à incidência de raios X, isso porque a intensidade de emissão é dependente das transferências de carga do ligante (no caso é a fenantrolina) para o metal (TCLM) e se a intensidade das bandas de TCLM diminuem acarreta na diminuição da intensidade de emissão do íon Eu^{3+}.

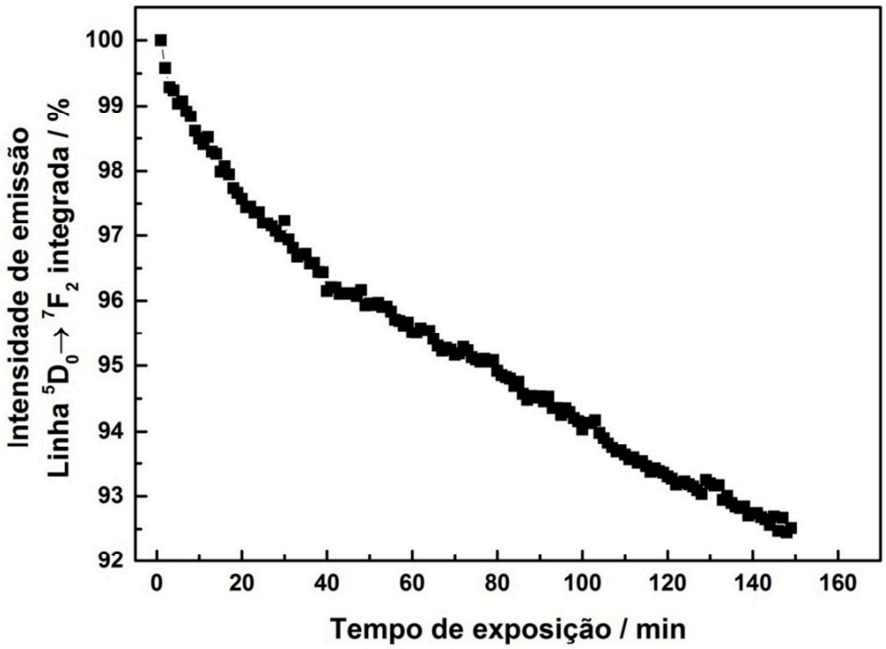


Figura 13 - Decaimento da intensidade de emissão do complexo [Eu(tta)3(phen)], exposto durante 150 minutos à radiação X.

4 FILMES MONOMOLECULARES

4.1 Procedimento Experimental

4.1.1 Preparo das soluções dos complexos, DODA e de ácido esteárico

Preparo da solução de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} - MM=851,53 g mol^{-1}

A massa de 0,0043 g de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foi pesada e dissolvida em 10 mL de clorofórmio.

Preparo da solução de $[Eu(tta)_3(phen)]$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} - MM= 995,71 g mol^{-1}

A massa de 0,0050 g de $[Eu(tta)_3(phen)]$ foi pesada e dissolvida em 10 mL de clorofórmio.

Preparo da solução de $[Eu(tta)_3(bipy)]$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} - MM= 971,69 g mol^{-1}

A massa de 0,0049 g de $[Eu(tta)_3(bipy)]$ foi pesada e dissolvida em 10 mL de clorofórmio.

Preparo da solução de ácido esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} - MM= 284,48 g mol^{-1}

A massa de 0,0014 g de $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (ácido esteárico) foi pesada e dissolvida em 10 mL de clorofórmio.

Preparo da solução do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA), $(CH_3)_2N[(CH_2)_{17}CH_3]_2Br$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} - MM= 630,95 g mol^{-1}

A massa de 0,0032 g de DODA foi pesada e dissolvida em 10 mL de clorofórmio.

Preparo das soluções mistas dos complexos e ácido esteárico

Para a preparação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, foram utilizadas soluções só do complexo, $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ ou $[Eu(tta)_3(bipy)]$, e do sistema misto complexo:ácido esteárico ou complexo:DODA. Isso porque os complexos preparados não apresentam característica totalmente anfifílica, de modo que sua organização na interface ar-água pode ser auxiliada com a utilização do ácido esteárico ou do DODA. As soluções mistas foram preparadas na proporção

1:1 de complexo:ácido esteárico e na proporção de 6:1 de complexo:DODA, em diversos volumes para adição na cuba.

4.1.2 Preparo dos Filmes de Langmuir

A cuba de Langmuir foi preenchida com água ultrapura (Mili-Q®) de resistividade 18,2 MΩ cm. Sobre a subfase aquosa, espalhou-se a solução mista de complexo:ácido esteárico ou complexo:DODA ou a solução só do complexo. Esperou-se 20 minutos antes de iniciar o fechamento das barreiras (5 mm min^{-1}), tempo suficiente para evaporação do clorofórmio e auto organização das moléculas na superfície. As medidas de pressão de superfície, através das quais é possível monitorar a organização do filme, foram realizadas utilizando o método da placa de Wilhelmy empregando-se papel de filtro. As isotermas de pressão de superfície *versus* área (π-A) foram obtidas em cuba KSV Minitrough.

O método da placa de Wilhelmy consiste em medir as forças que atuam sobre uma placa suspensa sobre a solução, de acordo com a Figura 14.

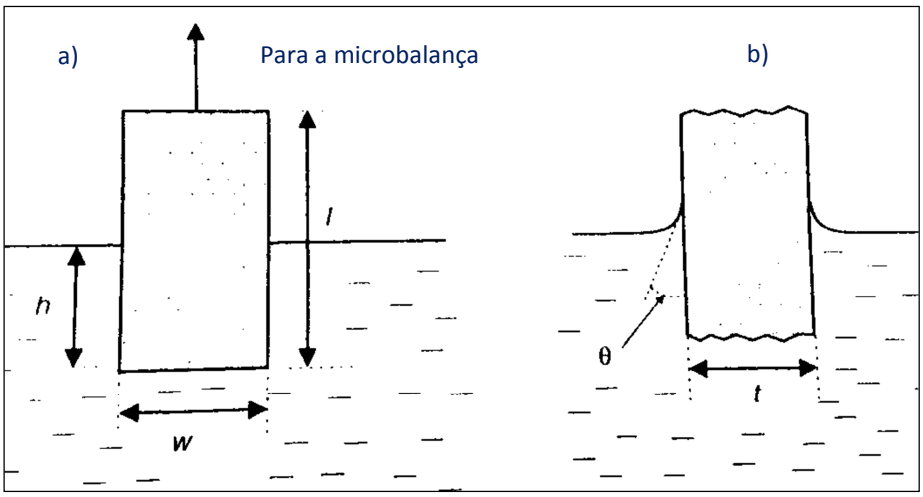


Figura 14 - Placa de Wilhemy a) vista de frente e b) vista de lado ao longo da espessura.
Fonte: (PETTY 2007).

As forças que atuam na placa são devido à gravidade, a tensão superficial da água e a flutuabilidade. Para uma placa retangular de dimensões *l*, *w* e *t*, e densidade ρ_W, imersa em uma profundidade h em um líquido com densidade ρ_L, tem-se que a força resultante é dada pela Equação 3:

$$F = \rho_W glwt + 2\gamma(t + w)cos\theta - \rho_L gtwh \qquad \text{Equação 3}$$

Onde γ é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato entre a placa e o líquido e g é gravidade. O ideal é que a placa seja completamente molhada pelo líquido (θ=0°) e que a mudança na força seja medida por uma placa estacionária. A mudança da força ∆F é relacionada com a mudança da tensão superficial ∆γ pela Equação 4:

$$\Delta F = \Delta\gamma 2(t + w) \qquad \text{Equação 4}$$

E se a placa é muito estreita (w>>t) tem-se a Equação 5:

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta F}{2w} \qquad \text{Equação 5}$$

4.1.3. Preparo dos Filmes de Langmuir-Blodgett (Filmes LB)

4.1.3.1. Processo de limpeza dos substratos vítreos

Para a preparação de filmes LB, foram utilizados substratos vítreos de dimensão 20 x 20 x 0,15 mm (largura x comprimento x espessura). Para limpeza dos substratos foi utilizada solução 5% de Extran®, água deionizada, acetona e álcool isopropílico. O processo foi dividido em três etapas:

1) Os substratos foram aquecidos por 10 minutos em solução contendo água deionizada e solução 5 % de Extran®; em banho ultrassônico por 10 minutos.

2) Os substratos foram imersos em soluções de acetona seguidos de álcool isopropílico, em aquecimento por 10 minutos;

3) Os substratos foram mantidos em estufa a 100ºC durante 30 minutos.

4.1.3.2. Processo de hidrofilização dos substratos vítreos

O processo de hidrofilização foi realizado pelas seguintes etapas, sendo que em cada etapa, os substratos foram submersos e mantidos durante 10 minutos em:

1) Solução contendo 200 mL de peróxido de hidrogênio, 20 mL de hidróxido de amônio e 20 mL de água destilada aquecida a 80°C.

2) Solução de acetona aquecida a 80°C.

3) Solução de álcool isopropílico aquecida a 80°C.

Para finalizar o procedimento, os substratos foram mantidos em estufa a 100ºC durante 30 minutos.

4.1.3.3. Preparação dos filmes LB

Após realizados os processos de limpeza e hidrofilização dos substratos vítreos, estes foram utilizados para a preparação de filmes LB. Os filmes foram preparados a partir da fixação do substrato em *dipper* acoplado à cuba de Langmuir.

Os parâmetros de deposição utilizados foram os representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros das deposições utilizados na preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett.

Parâmetro de deposição	Valor
Pressão de superfície	25 mN m^{-1}
Velocidade de imersão do substrato	2 mm min^{-1}
Tempo de espera (quando imerso)	1 min
Velocidade de emersão do substrato:	2 mm min^{-1}
Tempo de espera (quando emerso)	5 min
Número de camadas	21 e 41
Posição do substrato ao tocar a superfície	0 mm
Posição do substrato ao final da emersão	2,5 mm
Posição do substrato ao final da imersão	-10 mm

Fonte: Próprio autor

4.1.4. Caracterização dos filmes

Os filmes de Langmuir dos complexos de európio foram estudados com base nas isotermas de pressão de superfície (π) X área molecular, pelas curvas de estabilidade do filme monomolecular, pela reversibilidade do processo de empacotamento (curva de histerese), pelas imagens de Microscopia de Ângulo Brewster (BAM) durante a formação do filme de Langmuir e também pelas medidas de luminescência *in situ*.

1) As isotermas πXA foram obtidas na Cuba de Langmuir-Blodgett, utilizando um papel de filtro como sensor de pressão superficial.
2) As curvas de estabilidade foram realizadas também na Cuba de Langmuir-Blodgett, sob pressão de superfície constante de 30 mN m^{-1} durante um intervalo de tempo de 4 horas, utilizando um papel de filtro como sensor de pressão de superfície.
3) As curvas de histerese foram realizadas na Cuba de Langmuir-Blodgett, realizando dois ciclos completos de compressão e descompressão, onde o

limite superior de pressão de superfície foi demarcado em 30 mN m^{-1}, e o limite inferior de pressão de superfície foi de 0 mN m^{-1}, utilizando um papel de filtro como sensor de pressão de superfície.

4) As imagens de BAM foram obtidas no LBLab do Grupo de Polímeros Prof Bernhard Gross, do Instituto de Física da USP de São Carlos, através de um elipsômetro de imageamento Accurion EP4 utilizando uma Ultraobjetiva, com câmera SVS-Vistek eco 285, laser de 658 nm e 50 mW utilizado com 100% de potencia, ângulo de incidência igual a ângulo de observação de 53,1 graus, polarizador em 2 graus e analisador em 10 graus, apresentado na Figura 15. A correção geométrica das imagens foi realizada pelo software datastudio, aplicada ao eixo Y com fator de 1.6655 gerando imagens de 450x570 microns.

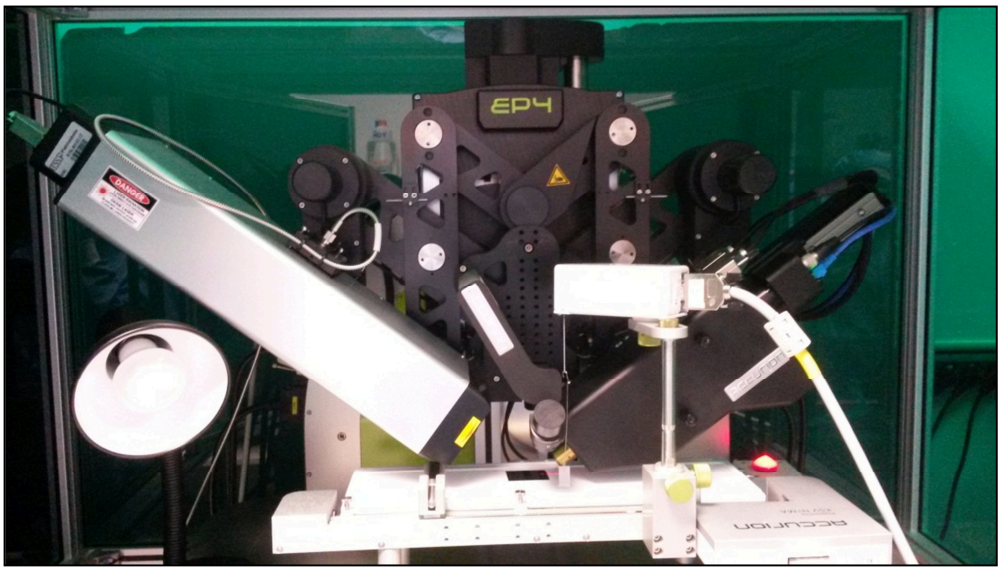


Figura 15 - Elipsômetro utilizado para registro das imagens de BAM.

5) As medidas de fotoluminescência *in situ* durante a formação dos filmes de Langmuir foram realizadas em um sistema montado pelo Grupo de Materiais Luminescentes do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, no qual a excitação *in situ* ocorre através de uma fibra óptica acoplada em um iluminador monocromático (230-850 nm) P110, ISS, equipado com lâmpada de arco de xenônio de 300 W. A detecção da fotoluminescência dos filmes de Langmuir, também *in situ*, foi coletada por fibra óptica em modo *front-face* (22,5^{o}) e detectada em câmera CCD NEWTON USB

DU940N-BV, Andor Tech., de 2048 x 512 pixels acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech., utilizando grade de difração de 600 linhas mm^{-1}. Para esse sistema, foi projetado o suporte para a fibra óptica de detecção e de excitação ocuparem um lugar fixo durante a medida. As Figuras 16 e 17 representam a grande potencialidade do suporte projetado e o sistema para medidas *in situ* montado, respectivamente. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente (~25 °C).

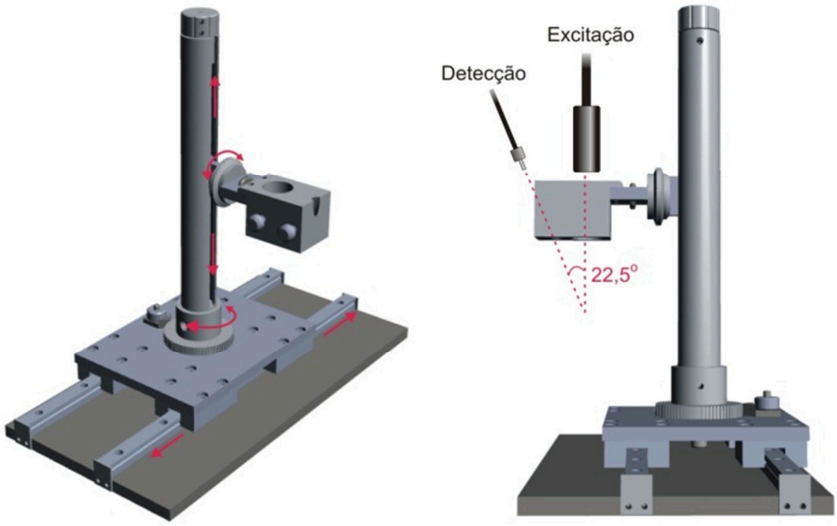


Figura 16 - Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado.

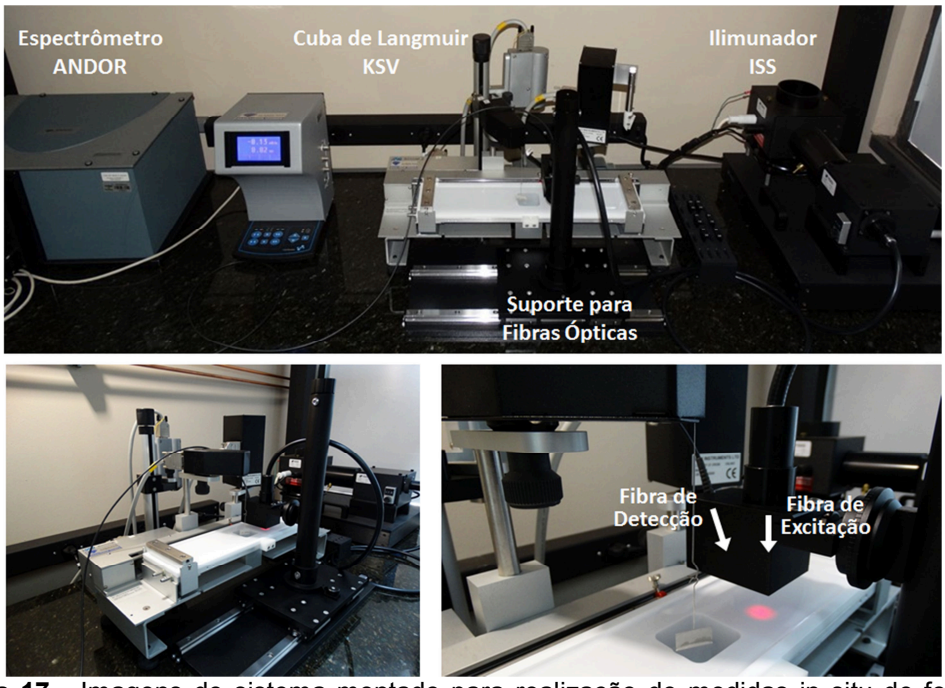


Figura 17 - Imagens do sistema montado para realização de medidas in situ de fotoluminescência dos filmes de Langmuir dos complexos de európio.

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Filmes de Langmuir

4.2.1.1 Pressão de superfície em função da área molecular (isoterma πXA)

Para um estudo mais completo a respeito dos filmes de Langmuir foram realizadas isotermas pressão de superfície (π) em função da área molecular para cada complexo de európio [Eu(tta)$_3$(bipy)] [Eu(tta)$_3$(phen)] e [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$], em diferentes volumes das soluções dos complexos moleculares de interesse adicionados à Cuba de Langmuir. Também foram realizados alguns testes a fim de investigar a influência do espaçador escolhido no início desse trabalho (ácido esteárico) na formação dos filmes de Langmuir e logo as influências observadas na formação do filme a partir da mudança do agente espaçador, substituindo assim o ácido esteárico pelo DODA.

1) Surfactante aniônico Ácido Esteárico $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

A Figura 18 representa a isoterma pressão de superfície em função da área molecular do ácido esteárico em concentração $5x10^{-4}$ mol L^{-1}, adicionando um volume de 200 µL na Cuba de Langmuir. É possível observar a elevação da pressão superficial com a diminuição da área molecular, tendo em vista que à medida que há o fechamento das barreiras da Cuba as moléculas se aproximam umas das outras, fazendo com que a tensão superficial diminua, e consequentemente devido a diferença apresentada na equação 1, favoreça o aumento da pressão superficial. É interessante ressaltar que o sistema inicial se encontra a direita da isoterma, onde as moléculas estão mais espaçadas, em um arranjo de menor energia, e o sistema final se encontra à esquerda da isoterma em um sistema mais compacto.

Também é importante mencionar as analogias existentes de cada fase da formação do filme. Inicialmente, as espécies estão livres e distantes o suficiente para sofrerem pouca influência entre si, conhecido como fase gasosa, com o decorrer da formação do filme, a pressão superficial se eleva, mostrando assim o início da interação das espécies, fase conhecida como estado líquido e finalmente, o aparecimento da fase sólida, sendo possível observar o colapso do filme de Langmuir em aproximadamente 17 Å molécula^{-1}. Após o colapso do filme, há a

diminuição e em seguida o aumento da pressão superficial dando indícios do aparecimento de multicamadas.

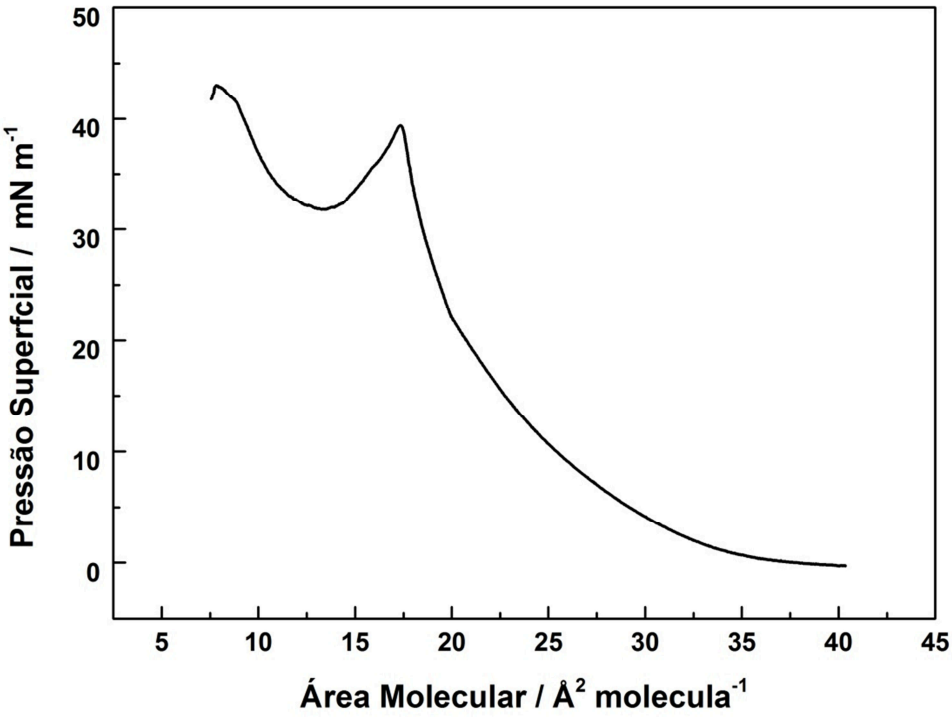


Figura 18 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico utilizando 200μL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

2) Complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$

As isotermas de pressão de superfície versus área molecular apenas do complexo e do complexo/ácido esteárico estão apresentadas nas Figuras 19. É possível observar que para todos os volumes adicionados as isotermas do complexo realizadas na presença de ácido esteárico indicam uma maior organização do sistema, isto é, em uma mesma área há mais moléculas, aumentando o empacotamento do sistema. Isso ocorre pelo caráter anfifílico do ácido esteárico, que atua no espaçamento das moléculas do complexo, fazendo com que haja um empacotamento mais homogêneo se comparado a um empacotamento feito apenas de moléculas de complexo.

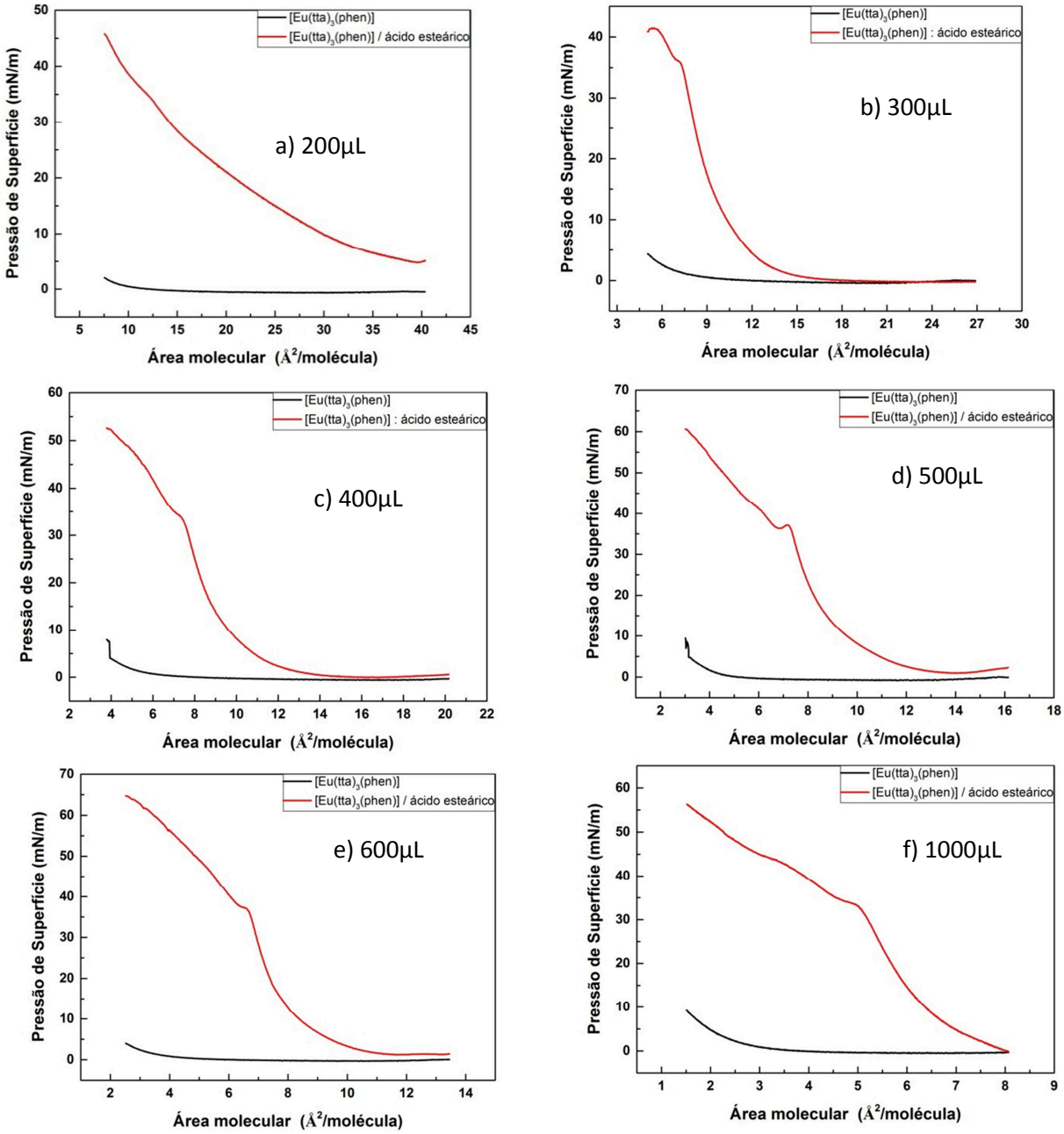


Figura 19 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) 200 µL, b) 300 µL, c) 400 µL, d) 500 µL, e) 600 µL e f) 1000 µL.

As isotermas da Figura 19 (curvas vermelhas) registradas da solução do complexo em ácido esteárico indicam que há uma tendência para atingir maiores valores de pressão de superfície do sistema ao aumentar o volume da solução adicionada na cuba de Langmuir, uma vez que há um aumento da concentração de espécies na superfície da subfase, proporcionando maior empacotamento das moléculas. Nota-se também no experimento o aparecimento do colapso quando o

volume adicionado foi de 300µL, se observando a intensificação do colapso em maiores volumes acompanhado do deslocamento para menores áreas moleculares, isso porque as medidas são iniciadas com uma maior quantidade de espécies na superfície da água.

Já para as isotermas realizadas sem o espaçador ácido esteárico, curvas pretas da Figura 19, observa-se o baixo grau de empacotamento das moléculas do complexo, indicando a dificuldade na formação do filme de Langmuir. Mesmo que as moléculas do complexo sejam polares e apresentem átomos de flúor (grupos $–CF_3$), oriundos do ligante tta, que possibilitam a formação de ligações de hidrogênio, essas forças não são suficientes para a organização e compactação do filme de Langmuir na superfície da subfase aquosa somente com moléculas do complexo.

A Figura 20 apresenta todas as isotermas reunidas, do complexo e do complexo/ácido esteárico. É possível observar diferentes graus de organização das moléculas de acordo com o volume adicionado e com a presença das moléculas que auxiliam na organização. A Figura 20a representa a organização dos complexos na presença do ácido esteárico. No tópico 4.2.1.5, os resultados provindos das medidas de luminescência *in situ*, corroborarão estes resultados, mostrando que as moléculas do complexo também se organizam e as isotermas aqui apresentadas não se referem apenas à organização das moléculas do ácido esteárico.

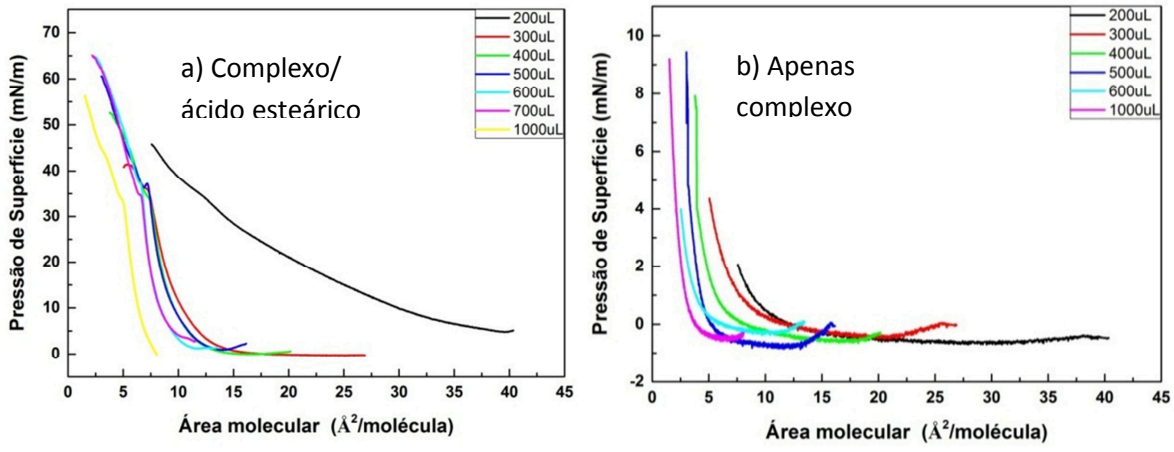


Figura 20 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura: a) do sistema misto $[Eu(tta)_3(phen)]$:acido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$.

3) Complexo $[Eu(tta)_3(bipy)]$

A Figura 21 apresenta as isotermas apenas do complexo $[Eu(tta)_3(bipy)]$ (curvas pretas) e do complexo em ácido esteárico (curvas vermelhas). Assim como ocorre para o complexo de európio com o ligante fenantrolina, também ocorre para o $[Eu(tta)_3(bipy)]$ uma maior organização do complexo quando está na presença do espaçador ácido esteárico. Esse comportamento semelhante está relacionado à similaridade das propriedades físicas e químicas desses complexos, dada pela semelhança estrutural entre os ligantes bipiridina e fenantrolina apresentado na Figura 3.

Ressalta-se a saturação apresentada antes do início da formação do filme misto de complexo na presença de ácido esteárico para o volume de 1000 µL, como pode ser visto na Figura 21e, tendo em vista o alto número de espécies adicionadas, indicado por uma pressão superficial acima de zero.

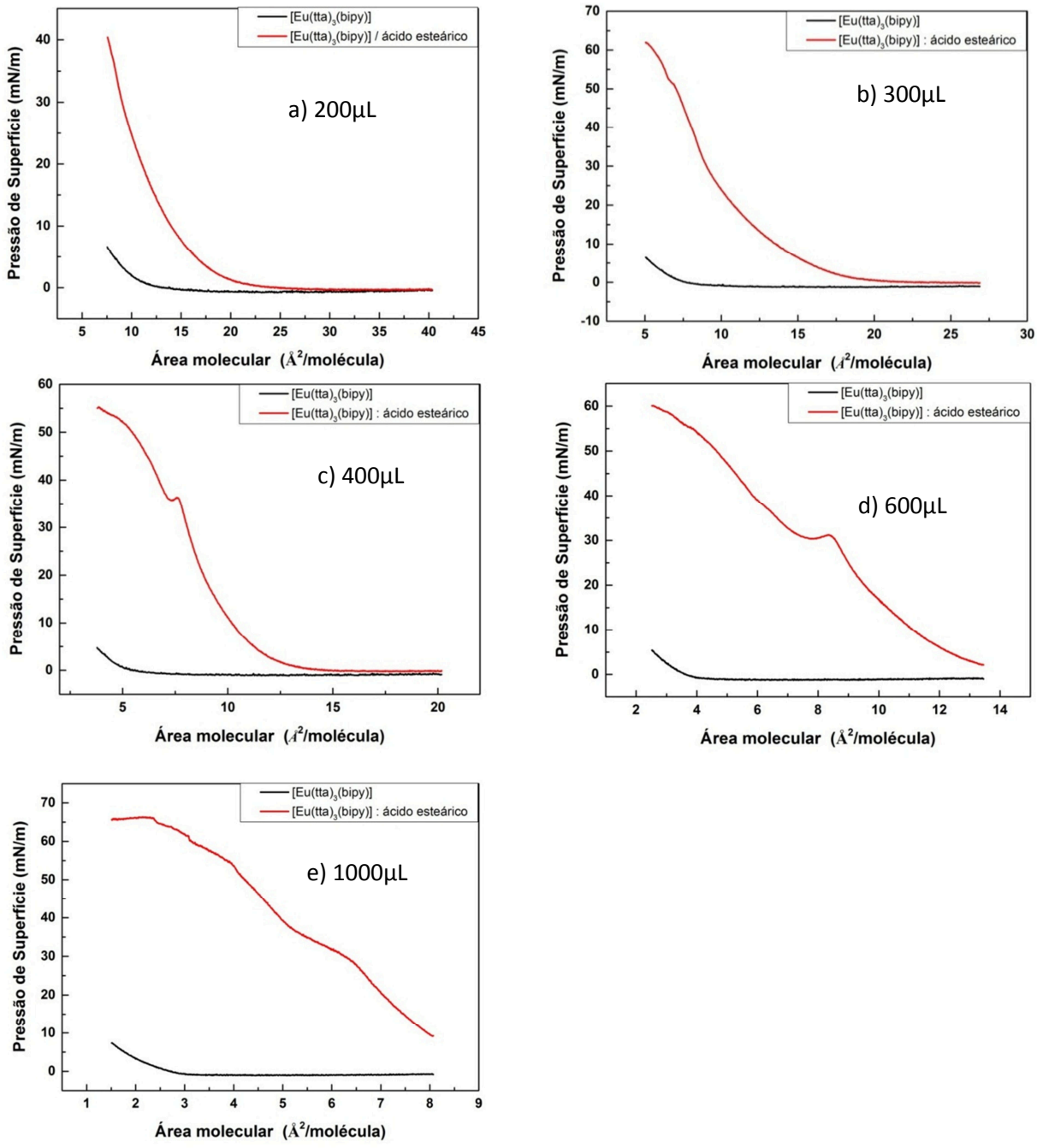


Figura 21 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura, a) 200µL, b) 300µL, c) 400µL, d) 600µL e e) 1000uL.

A Figura 22 reúne as isotermas dos filmes de Langmuir preparados com um agente espaçador e sem um agente espaçador. Nota-se facilmente a diferença entre esses dois grupos, assim como o observado para o complexo de [Eu(tta)$_3$(phen)], onde o agente organizador contribuiu fortemente para a compactação do filme.

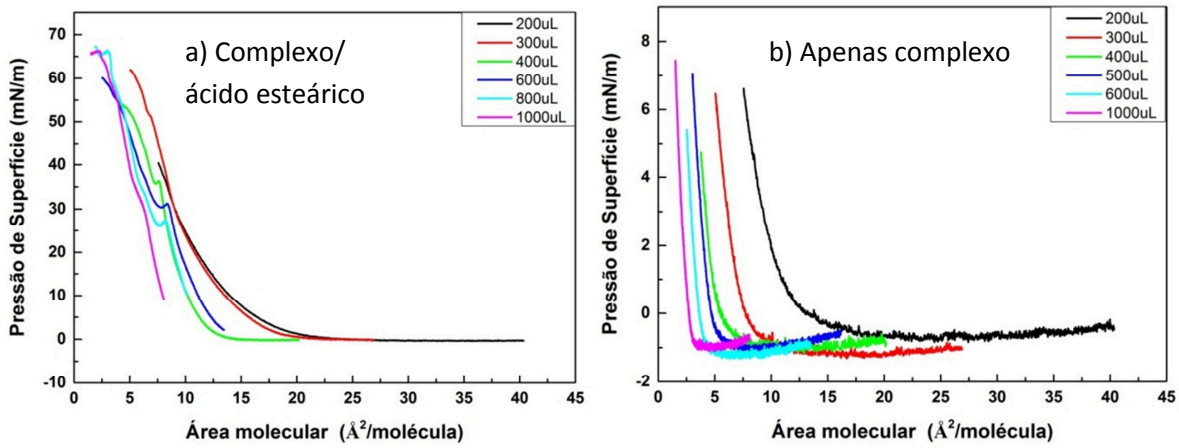


Figura 22 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de agua ultrapura a) do sistema misto [Eu(tta)$_3$(bipy)]:ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo [Eu(tta)$_3$(bipy)].

4) <u>Complexo [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$]</u>

A Figura 23 apresenta as isotermas realizadas do complexo [Eu(tta)$_3$(H$_2$O)$_2$] apenas e do complexo em ácido esteárico. Nota-se que a presença do ácido esteárico afeta diretamente a organização das moléculas desse complexo, auxiliando em sua compactação independente do volume de solução adicionado, como discutido anteriormente para os complexos [Eu(tta)$_3$(bipy)] e [Eu(tta)$_3$(phen)], dada as semelhanças estruturais que afetam suas interações.

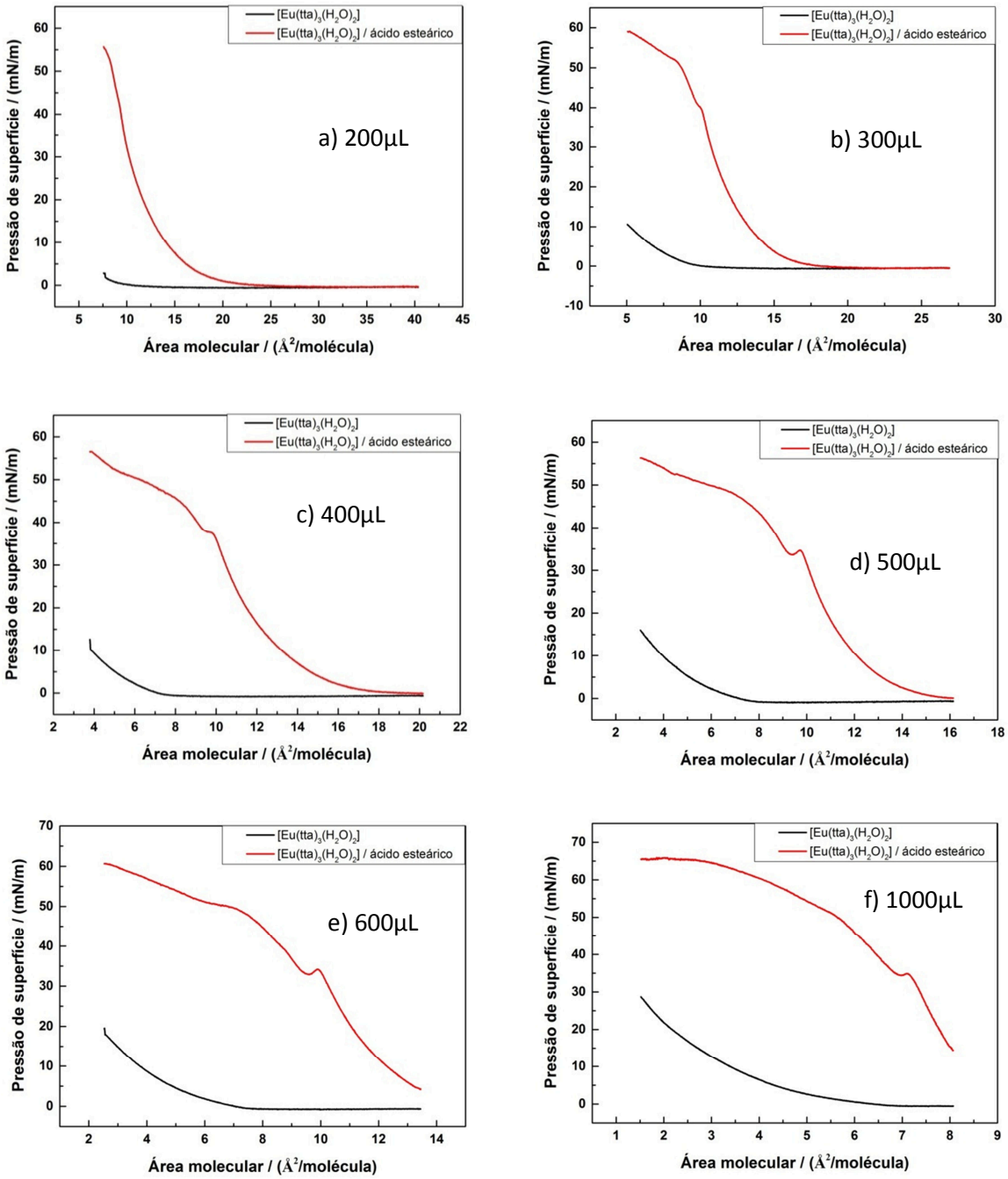


Figura 23 - Isotermas π X A dos filmes de Langmuir do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e do sistema misto $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de agua ultrapura, a) 200 µL, b) 300 µL, c) 400 µL, d) 500 µL , e) 600 µL e f) 1000 µL.

É importante ressaltar que o ponto de colapso é nítido na formação do filme em que há o agente espaçador, não sendo perceptível para as isotermas realizadas do complexo sem a presença do ácido esteárico, talvez pela ocorrência da aglomeração das moléculas dos complexos.

A Figura 24 reúne as isotermas do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em diferentes volumes da solução adicionados sobre a superfície aquosa, apresentando comportamentos semelhantes aos dos complexos $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(phen)]$.

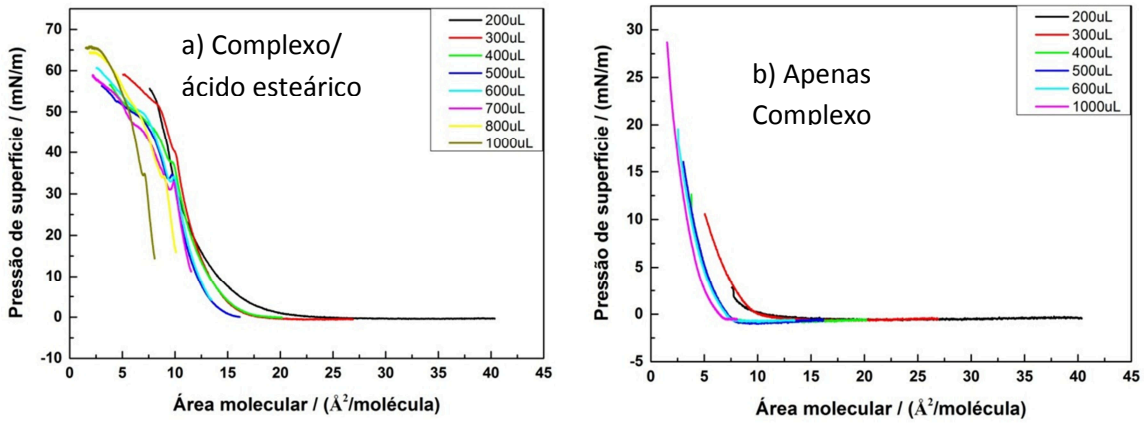


Figura 24 - Isotermas π X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) do sistema misto $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$:ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

5) <u>Surfactante catiônico DODA $(CH_3)_2N[(CH_2)_{17}CH_3]_2Br$</u>

A Figura 27 apresenta a isoterma de pressão de superfície em função de área molecular do surfactante e agente espaçador DODA em concentração $5x10^{-4}$ $molL^{-1}$. Foi adicionado um volume de 60 µL na Cuba de Langmuir e mesmo com esse baixo volume é possível observar que o sistema já inicia saturado, visto pela pressão superficial acima de zero nesse momento.

Em comparação com o agente espaçador ácido esteárico nota-se uma diferença significativa na organização das espécies na superfície aquosa, dada a diferença apresentada nas isotermas da Figura 18 e da Figura 27. O sistema está mais saturado no filme de DODA mesmo adicionando menor volume (60 µL) que o sistema do filme de ácido esteárico, devido ao número de cadeias alifáticas da molécula de DODA ser maior. No DODA, há duas cadeias carbônicas grandes mais dois grupos metilas ligados ao nitrogênio, enquanto que no ácido esteárico há apenas uma cadeia carbônica, logo sua distribuição causa menor impedimento estérico que a do sistema de DODA. A Figura 25 apresenta a estrutura do DODA e a Figura 26 a estrutura do ácido esteárico.

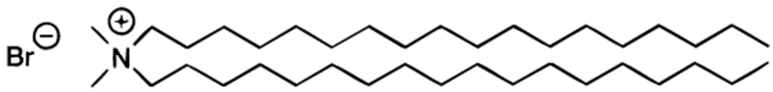


Figura 25 - Fórmula estrutural plana do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA), de fórmula molecular $(CH_3)_2N[(CH_2)_{17}CH_3]_2Br$.

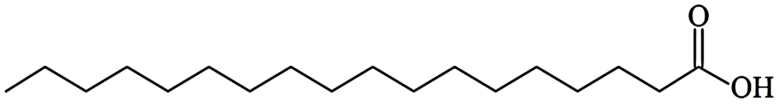


Figura 26 - Fórmula estrutural plana do ácido esteárico, de fórmula molecular $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

Nota-se também a partir da Figura 27 o progresso da organização das espécies até o momento que há o colapso do filme em aproximadamente 60 $Å^2$ $molécula^{-1}$. Após o colapso mesmo não havendo elevação da pressão de superfície não é possível afirmar se há indícios da formação de multicamadas como nos casos anteriores, realizados na presença de ácido esteárico.

Foi necessária investigar a estabilidade do filme misto do complexo de európio na presença de DODA, logo a importância de se estudar a organização do DODA isolado na superfície aquosa.

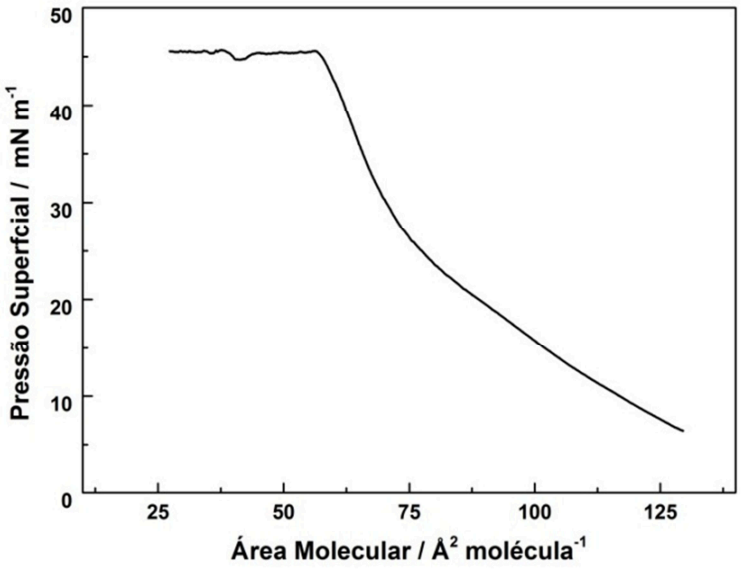


Figura 27 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante DODA utilizando 60 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

A inexistência de multicamadas no filme de DODA pode estar relacionada ao impedimento estérico oriundo da distribuição espacial dessas moléculas na superfície aquosa.

6) Complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$/DODA

A Figura 28 representa a isoterma de pressão de superfície em função da área molecular do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ em agente espaçador DODA, na proporção de 6:1 respectivamente, adicionando um volume de 200 µL na Cuba de Langmuir.

É possível observar o colapso no final da formação do filme misto, em aproximadamente 12 $Å^2$ $molécula^{-1}$. Após o colapso, não há indícios da formação de multicamadas, dada a influência sofrida pela presença do agente espaçador DODA, assim como observado no item 5.

Objetivando um estudo minucioso sobre as possíveis mudanças na homogeneidade do filme misto, foi dedicado esforços no estudo de apenas um dos complexos de európio na presença do agente espaçador DODA. Dentre os três complexos propostos para este trabalho foi escolhido o complexo de $[Eu(tta)_3(phen)]$ por possuir comportamento semelhante aos demais ($[Eu(tta)_3(bipy)$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2)$ além da intensidade de emissão ser mais elevada.

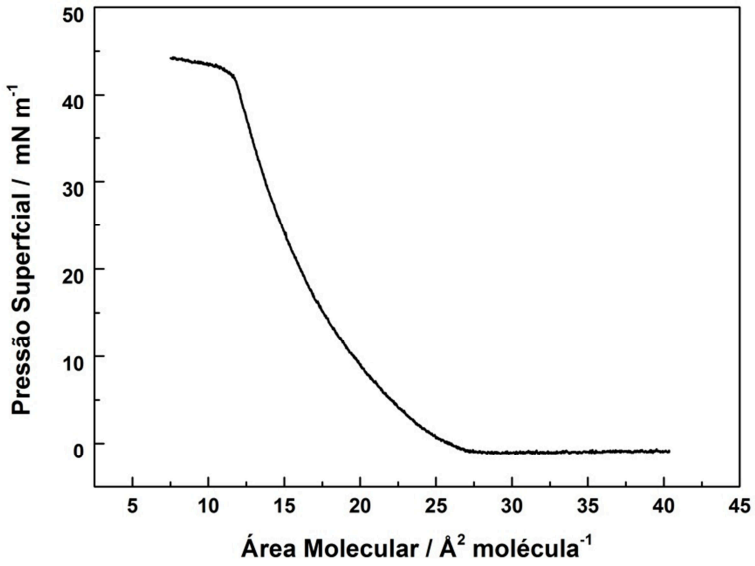


Figura 28 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto $[Eu(tta)_3(phen)]$:DODA na proporção de 6:1 utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

4.2.1.2 Avaliação da reversibilidade do processo de organização da monocamada

Complexos de európio/Ácido esteárico

A Figura 29 apresenta os ciclos de histereses das isotermas de pressão de superfície em função da área molecular dos complexos $[Eu(tta)_3(bipy)]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. Os ciclos são realizados por duas compressões e duas descompressões através do fechamento e abertura das barreiras na Cuba de Langmuir. É possível observar pelas curvas de histerese dos três complexos que não há a reversibilidade das interações moleculares durante as compressões e descompressões do sistema. Após cada compressão, as moléculas que são forçadas a se aproximar, não retornam para as posições originais durante a descompressão, isso ocorre pela existência de ligações de hidrogênio entre as espécies na superfície da subfase aquosa. Essas interações podem levar à formação de aglomerados estáveis entre o complexo e ácido esteárico.

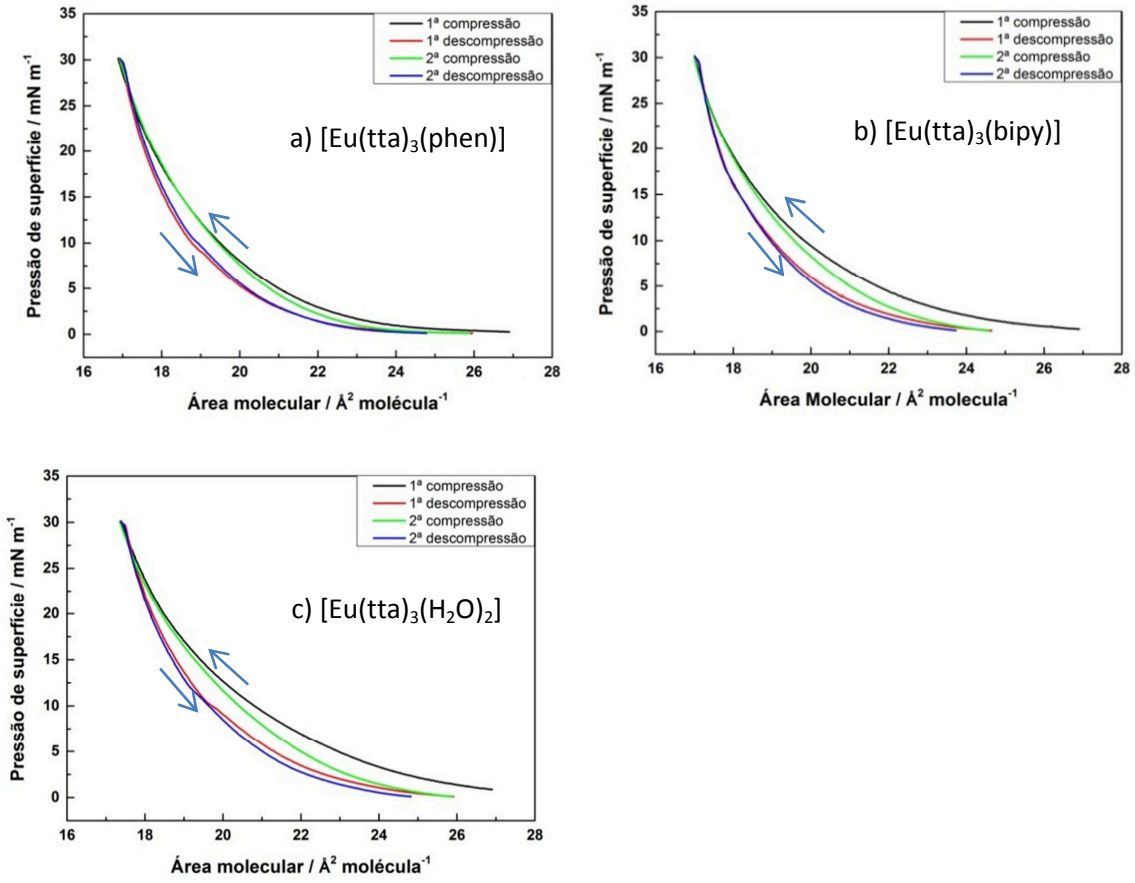


Figura 29 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas π X A dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos dos complexos:ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 300 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) $[Eu(tta)_3(phen)]$, b) $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e c) $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]/DODA

As medidas de reversibilidade do filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] com o agente espaçador DODA também contribuíram para o entendimento desse tipo de sistema, como pode ser observado na Figura 30, há uma pequena diferença entre a primeira compressão (curva preta) e a última descompressão (curva azul), indicando um sistema que não é totalmente reversível.

A falta de um comportamento completamente reversível a cada descompressão pode estar relacionada à existência de interações iônicas e forças intermoleculares entre as espécies do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na superfície aquosa que oferecem resistência ao afastamento dessas moléculas após cada empacotamento. No entanto, em comparação com o filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico, observa-se uma menor diferença entre as curvas da primeira compressão e da última descompressão para o sistema na presença do agente espaçador DODA, tendo em vista a ausência de ligação de hidrogênio, que é uma interação forte e oferece maior resistência ao afastamento entre as espécies durante uma descompressão. A ligação hidrogênio deve ser forte entre o ácido esteárico e o complexo, especialmente com os átomos de flúor do grupo CF_3 do beta-dicetonato tta, competindo com as interações das espécies com a água da subfase. No caso do filme misto com DODA a interação que ocorre entre a água e o complexo por ligação hidrogênio, através do -CF_3, e a interação da água com o surfactante catiônico por interação íon dipolo são provavelmente mais efetivas do que as interações entre complexo e surfactante.

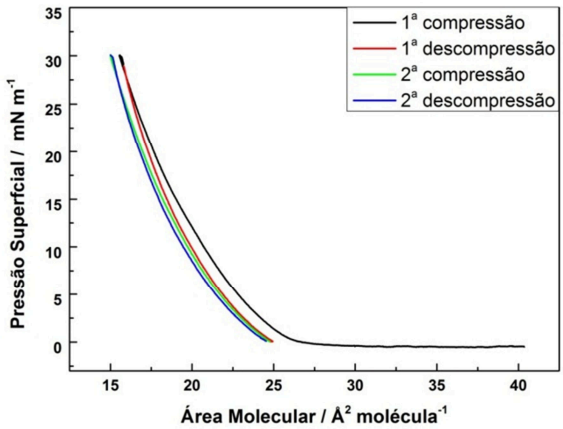


Figura 30 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas π X A do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na proporção 6:1, utilizando 300 µL de solução em clorofórmio (5x10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

4.2.1.3 Avaliação da estabilidade da monocamada

Complexos de európio/Ácido esteárico

A Figura 31 apresenta os resultados das medidas de estabilidade dos complexos $[Eu(tta)_3(phen)]$, $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ na presença de ácido esteárico sobre subfase aquosa no decorrer do tempo. Após a formação do filme, é estabelecida a pressão de superfície constante de 30 mN m^{-1} e nota-se que o filme não é estável na superfície aquosa. Para manter a pressão de superfície constante, as barreiras móveis da cuba de Langmuir se movimentam no sentido de fechamento (curvas em preto), mantendo a mesma área disponível por molécula. A movimentação das barreiras está relacionada à quantidade de espécies na superfície aquosa, como há o fechamento das barreiras há uma diminuição da quantidade de espécies da superfície, podendo evidenciar a 1) perda do material para a subfase e/ou 2) decomposição do material e/ou a 3) formação de aglomerados (ilhas) do complexo ou do sistema misto.

Para que o complexo fosse perdido para a fase aquosa este deveria ser solúvel em água, o que não é. Ou então deveria se decompor na água, seja por hidrolisar ou pela troca dos ligantes por água, no entanto, o precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foi obtido em água e os demais ($[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(bipy)]$) com os ligantes bidentados que possuem estabilidade termodinâmica maior que o precursor e por isso devem ser estáveis sobre a subfase aquosa. Este fato é corroborado pelos espectros de luminescência durante a formação do filme, que mantem o mesmo perfil espectral, não evidenciando assim a decomposição do material (item 4.2.1.5). Já a formação de aglomerados foi também indicada pelos resultados das curvas de histerese, devido às interações iônicas, e intermoleculares e principalmente ligação hidrogênio.

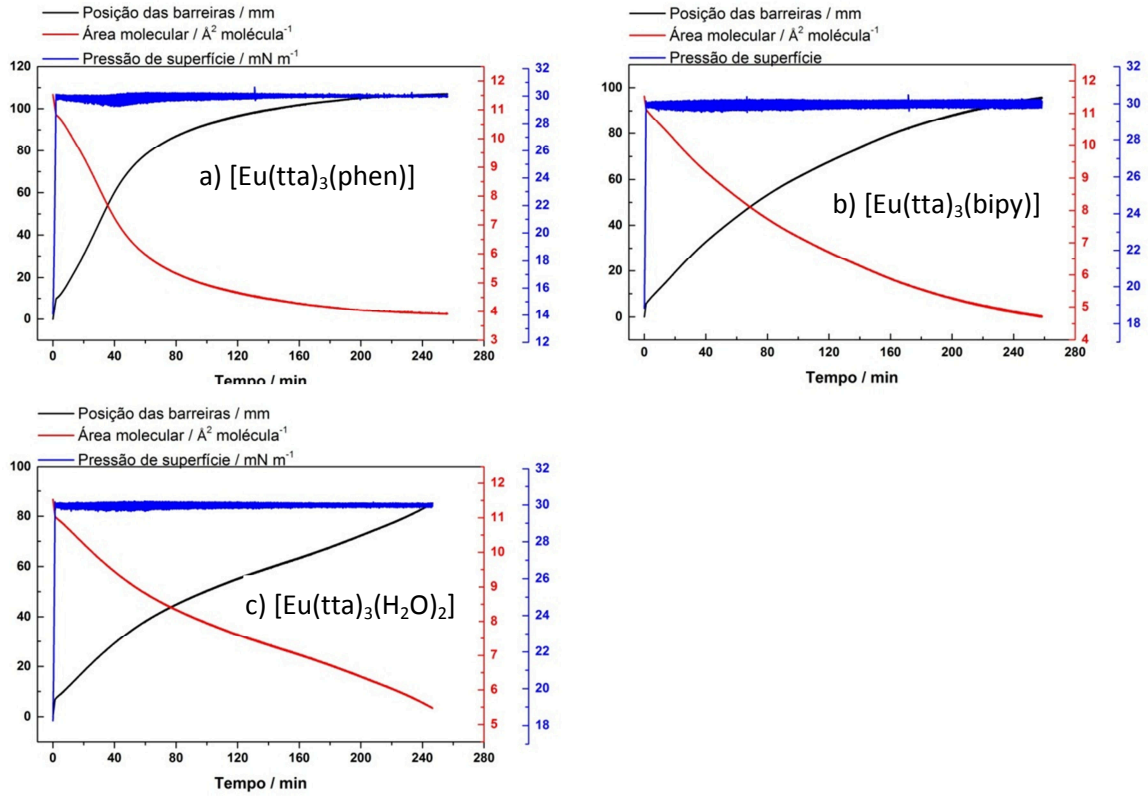


Figura 31 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura, a) $[Eu(tta)_3(phen)]$, $[Eu(tta)_3(bipy)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Agentes espaçadores/Ácido esteárico e DODA

A Figura 32 representa as curvas de estabilidade dos agentes espaçadores a) ácido esteárico e b) DODA. Foi adicionado um volume menor de DODA (60 µL) em comparação com o volume adicionado de ácido esteárico (100 µL) devido a estrutura espacial do DODA ocupar maior volume, e assim iniciar com um sistema que já não é completamente gasoso, dada a pressão superficial inicial acima de zero.

Da mesma forma como foi discutido no tópico anterior, para a realização da medida de estabilidade foi estabelecido um valor de pressão de superfície constante de 30 mN m^{-1} durante o decorrer do tempo, onde as barreiras foram mantidas livres para a sua movimentação caso ocorra alguma mudança na superfície aquosa, a fim de conservar a pressão superficial constante. Vale ressaltar que no início da medida a pressão de superfície é igual a 0 mN m^{-1} e as barreiras que inicialmente estão em

0 mm se fecham até atingir a pressão de superfície de 30 mN m^{-1} para monitorar a estabilidade do filme formado.

É possível observar a movimentação das barreiras (curva preta) da Figura 32a durante toda a medida de estabilidade do ácido esteárico, isto é, há o fechamento das barreiras no intuito de manter a pressão superficial constante, e isso ocorre devido a formação de aglomerados como também discutido no tópico anterior. Já na Figura 32b não é observado a movimentação significativa das barreiras, elas permanecem mais constantes, isso pode estar relacionado a estabilidade do filme formado com o agente espaçador DODA, dando indícios de um filme mais homogêneo e que pode contribuir eficazmente como agente espaçador em um filme misto de um complexo de európio. As duas cadeias longas limitam as mudanças histéricas.

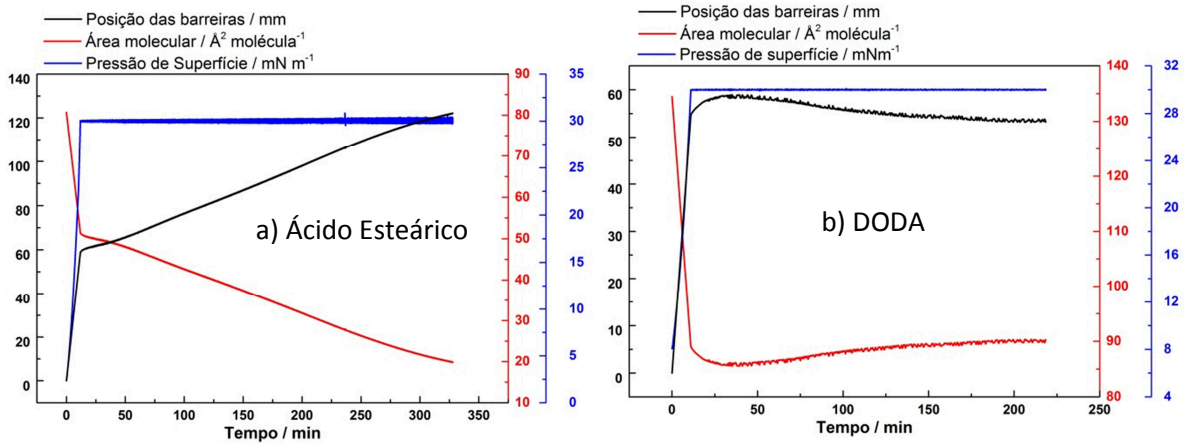


Figura 32 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos agentes espaçadores (surfactantes) utilizando solução em clorofórmio (5 x 10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura a) Ácido Esteárico (100 µL) e b) DODA (60 µL).

Complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]/DODA

A Figura 33 representa a curva de estabilidade do filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:DODA na proporção de 6:1, adicionando 200 µL de solução na Cuba de Langmuir. Após a formação do filme de Langmuir, foi estabelecido o valor constante de pressão superficial de 30 mN m^{-1} e pôde ser observado que não houve mudança significativa na posição das barreiras após a formação do filme misto, resultando desse modo em um filme estável durante aproximadamente 4 horas. A estabilidade desse filme está relacionada à ausência de ligações de hidrogênio que

favorecem a aglomeração das espécies na superfície aquosa, como se observou no filme misto de complexo e ácido esteárico apresentado na Figura 31a).

.

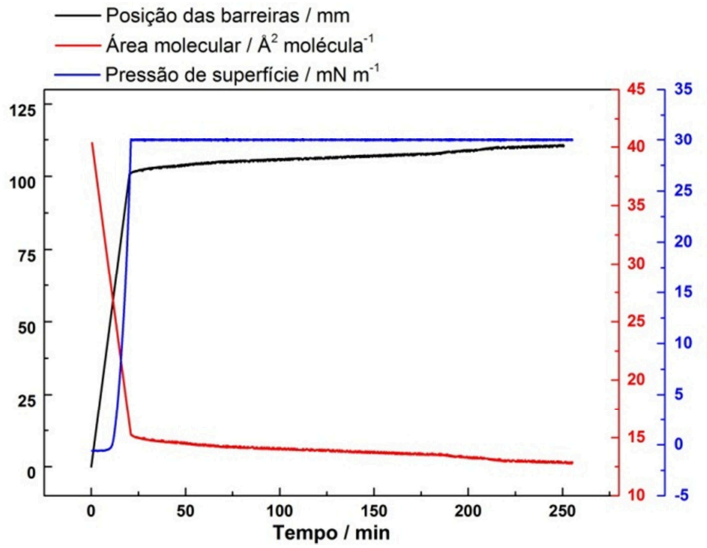


Figura 33 - Curvas de estabilidade do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$:DODA na proporção 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

4.2.1.4 Microscopia de Ângulo Brewster (BAM)

A Microscopia de Ângulo Brewster é adequada para estudar filmes finos em superfícies liquidas e é baseada no conceito de reflexão das moléculas na interface ar-líquido. Quando uma luz é direcionada para a superfície da água em um ângulo específico, chamado de ângulo de Brewster, não ocorre uma reflexão para ser detectada, porém se há alguma coisa a mais na superfície da água, o índice de refração muda e ocorrerá a reflexão da luz, a qual será lida por um sensor. O ângulo de Brewster (θ_B) é um ângulo de incidência particular onde a luz com um estado de polarização específico não pode ser refletido. O estado que não pode ser refletido é paralelo ao plano de incidência. Para o caso da interface ar-água o ângulo de Brewster é 53,06° e é dado pela Equação 6, obtido através da aplicação da Lei de Snell na Figura 34 (HONIG ; MOBIUS 1991).

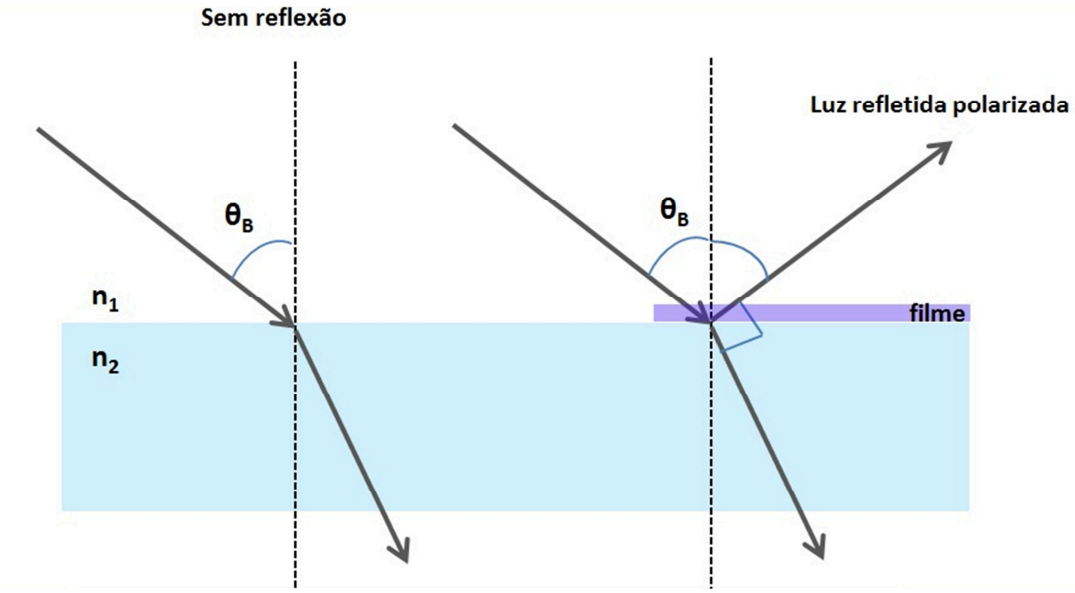


Figura 34 - Princípios da Microscopia de Ângulo Brewster.
Fonte: Próprio autor.

$$tan\theta_B = \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{Equação 6}$$

Essa análise fornece informações à respeito da organização molecular em Filmes de Langmuir.

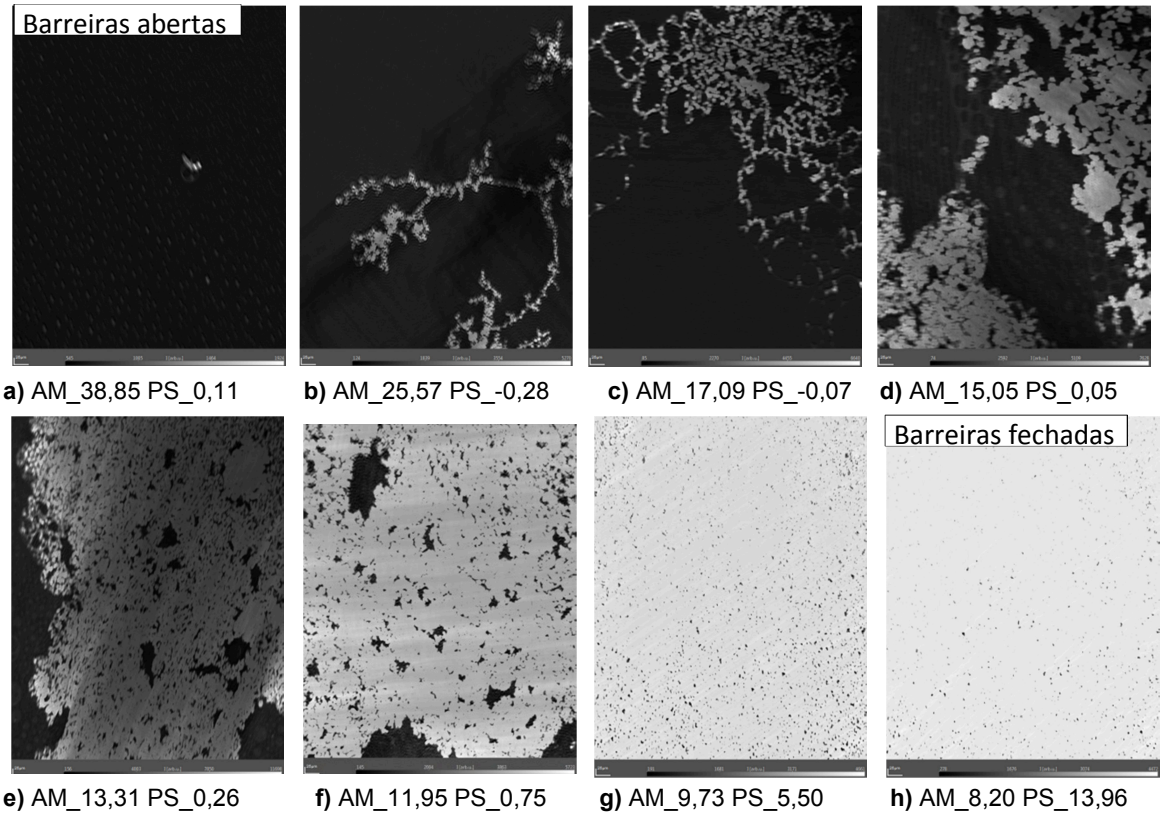
Este tópico reuni as imagens de Microscopia de Ângulo Brewster do progresso da formação do filme do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)], do ácido esteárico e do DODA e também dos filmes mistos desse complexo na presença de ácido esteárico ou do DODA, além das isotermas π X A realizadas em conjunto.

Complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]

A Figura 35 apresenta uma sequência de imagens da formação do Filme de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] sem a presença do agente espaçador. Cada imagem da sequência abaixo é composta da legenda no momento em que foi realizada a captura da imagem, onde AM é a área molecular em *Å^2 molécula^{-1}* e PS é a pressão de superfície em *mN m^{-1}*.

É possível observar que mesmo com o fechamento das barreiras há pouco aumento na pressão de superfície, devido a pouca organização de moléculas apenas do complexo, como já discutido anteriormente e observado na isoterma da

Figura 36. De acordo com a sequência de imagens nota-se o aparecimento de aglomerados no final do fechamento das barreiras, apresentando um sistema não homogêneo dessas espécies. A compactação do filme é observada a partir da área molecular 13,31 $Å^2$ $molécula^{-1}$, não havendo nessa fase o colapso do filme de acordo com a isoterma da Figura 36.



a) AM_38,85 PS_0,11 **b)** AM_25,57 PS_-0,28 **c)** AM_17,09 PS_-0,07 **d)** AM_15,05 PS_0,05

e) AM_13,31 PS_0,26 **f)** AM_11,95 PS_0,75 **g)** AM_9,73 PS_5,50 **h)** AM_8,20 PS_13,96

Figura 35 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ $5x10^{-4}$ mol L^{-1} adicionando 200µL na cuba.

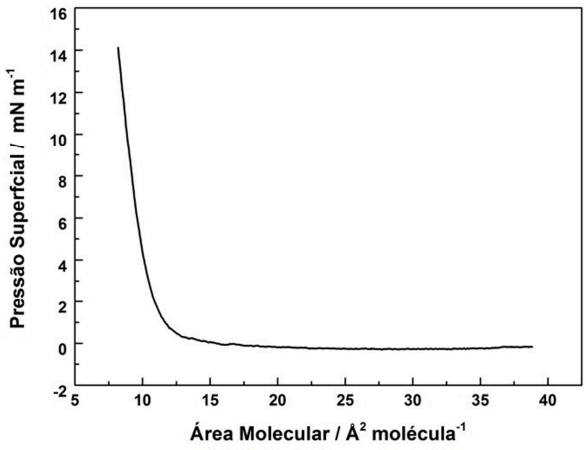


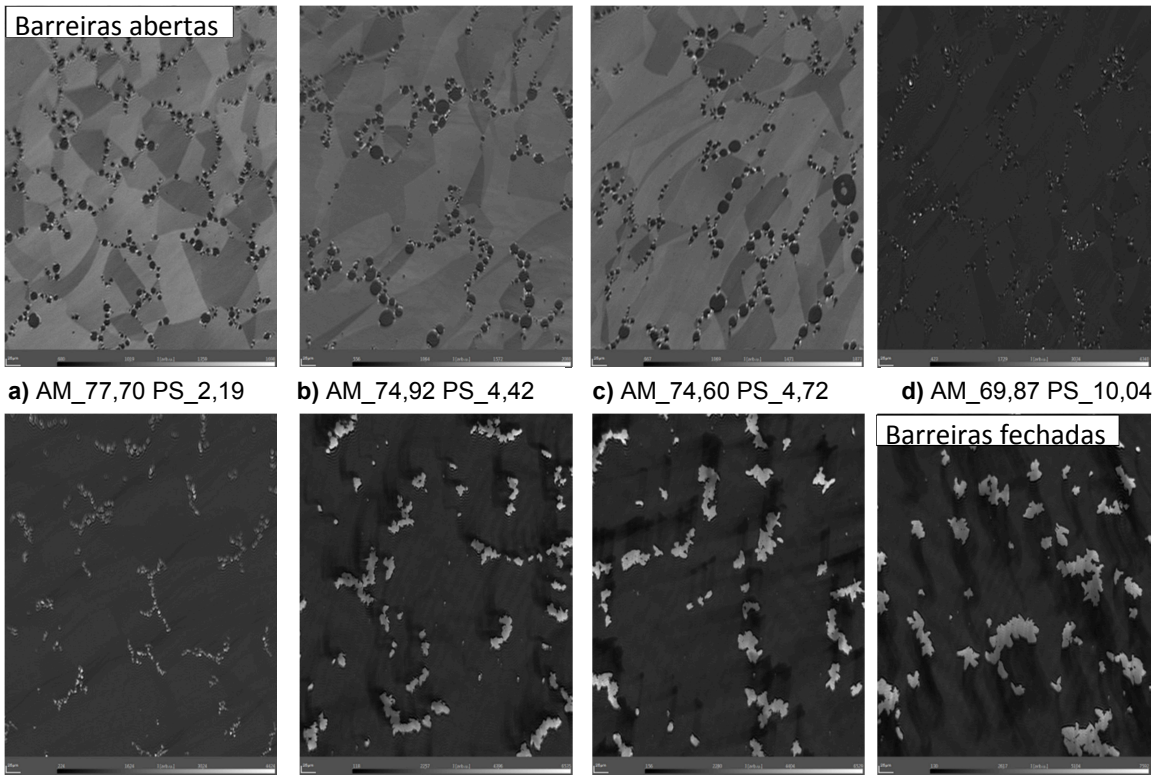
Figura 36 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

Ácido esteárico

A Figura 37 representa a sequência de imagens da formação do filme do ácido esteárico, adicionando 100 µL dessa solução (5 x 10^{-4} mol L^{-1}) na Cuba de Langmuir. É possível observar a uniformidade das espécies dispersas na superfície conforme há a organização das moléculas do ácido esteárico.

À medida que há o fechamento das barreiras, as moléculas se aproximam e há o aumento da pressão de superfície até aproximadamente 58 $Å^2$ $molécula^{-1}$ onde acontece o colapso do filme formado, fazendo com que a partir desse ponto a pressão de superfície diminua, como pode ser observado na Figura 38. Por não haver o aumento da pressão de superfície após o colapso, como ocorreu na isoterma da Figura 18 também do ácido esteárico, não há indícios da formação de multicamadas. É importante ressaltar que no resultado apresentado na Figura 18 os indícios da formação de multicamadas estão relacionados ao volume adicionado de solução de ácido esteárico ser maior (200 µL em vez de 100 µL), favorecendo assim uma maior compactação.

Após o colapso não houve mudanças significativas na uniformidade do filme de Langmuir, como observado nas imagens da Figura 37 f, g, h.



a) AM_77,70 PS_2,19 **b)** AM_74,92 PS_4,42 **c)** AM_74,60 PS_4,72 **d)** AM_69,87 PS_10,04

e) AM_61,75 PS_20,93 **f)** AM_50,70 PS_30.07 **g)** AM_48,32 PS_25,96 **h)** AM_46,58 PS_24,13

Figura 37 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio (5 x 10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

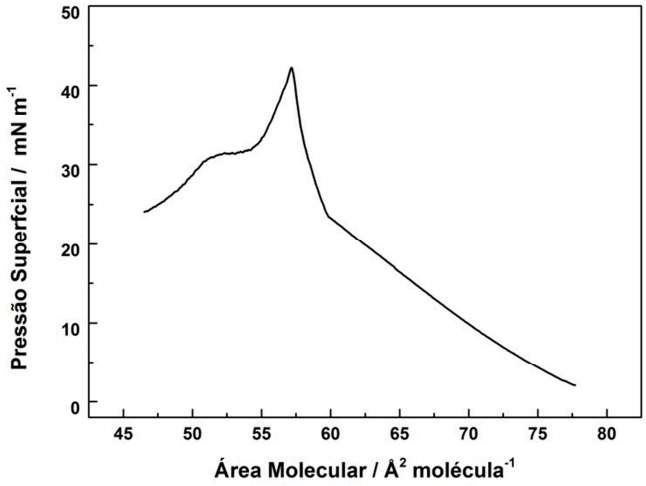
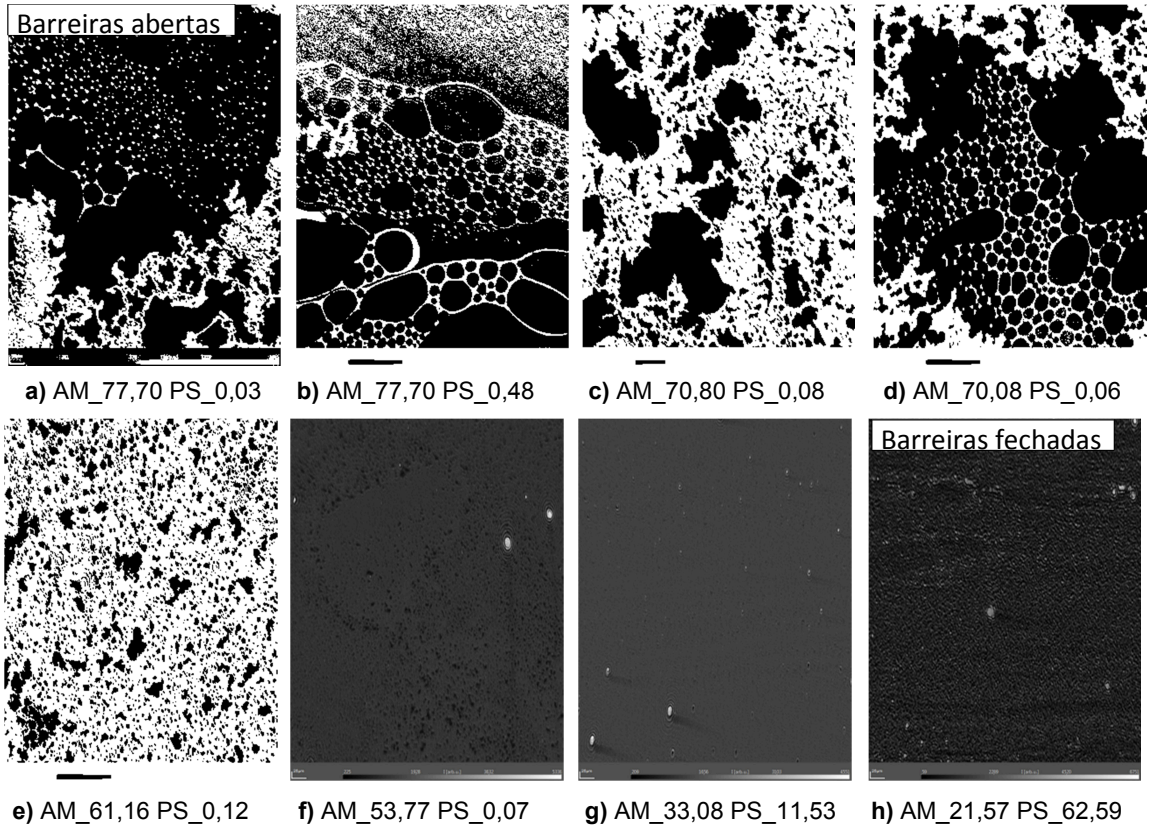


Figura 38 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

Complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] /Ácido Esteárico

A Figura 39 representa a sequência de imagens da formação do filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] na presença do agente espaçador ácido esteárico. De acordo com as imagens, nota-se que desde o início da formação do filme há um sistema concentrado, com aglomerados típicos do complexo em uma rede que pode estar relacionado à ação do surfactante ácido esteárico. Observa-se também que o sistema se encontra compactado logo no início da formação do filme, com a área molecular de 61,16 $Å^2$ $molécula^{-1}$, atingindo o colapso em aproximadamente 20 $Å^2$ $molécula^{-1}$.



a) AM_77,70 PS_0,03 **b)** AM_77,70 PS_0,48 **c)** AM_70,80 PS_0,08 **d)** AM_70,08 PS_0,06

e) AM_61,16 PS_0,12 **f)** AM_53,77 PS_0,07 **g)** AM_33,08 PS_11,53 **h)** AM_21,57 PS_62,59

Figura 39 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL da solução (5×10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

Nas imagens da Figura 39 nota-se que o filme misto formado entre o complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e o ácido esteárico não é homogêneo, pois apresenta ilhas de tamanhos diferentes descobertas e essa característica pode influenciar na estabilidade do filme.

As isotermas da Figura 40 evidenciam a organização das moléculas do filme misto $[Eu(tta)_3(phen)]$:ácido esteárico, semelhante à isoterma do filme de apenas complexo apresentada na Figura 36. No entanto na isoterma do sistema misto há a elevação da pressão de superfície devido à presença do ácido esteárico que contribuiu para a organização do filme.

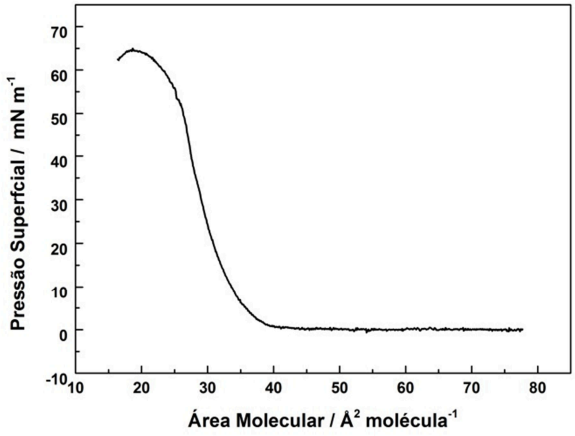


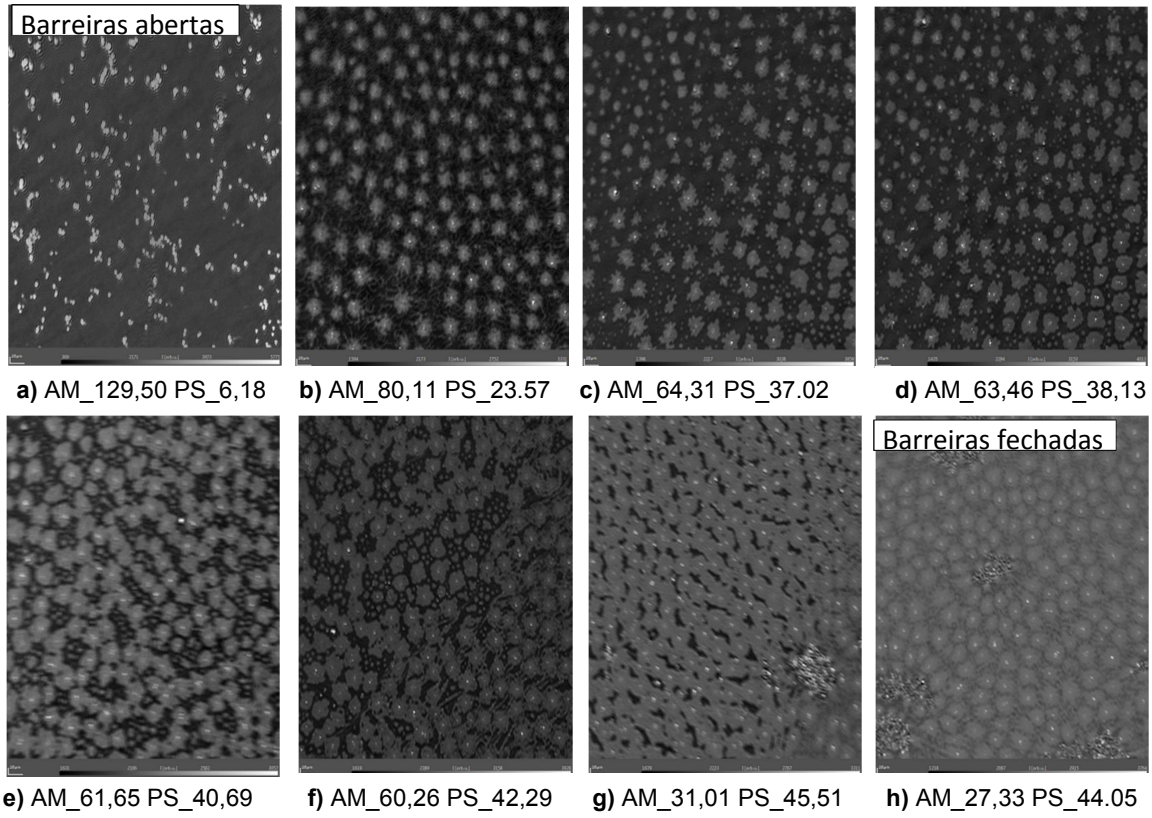
Figura 40 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ($5x10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

DODA

A Figura 41 representa a sequência de imagens de BAM da formação do filme do agente espaçador DODA, adicionando 60 µL de solução na Cuba de Langmuir. É possível observar desde o início da formação do filme até o final, a presença de um filme homogêneo, com aglomerados uniformes que se aproximam conforme há o fechamento das barreiras.

Também vale ressaltar que o filme se inicia em uma fase considerada líquida, isto é, não está fora da influência das moléculas vizinhas, dado a pressão superficial inicial acima de zero, como pode ser visto na Figura 42.

Para materiais luminescentes a homogeneidade macroscópica na escala da ordem de 25 µm como é o caso, é tão importante quanto as características morfológicas de sólidos, especialmente nanocristalinos. A regularidade dos aglomerados torna o fenômeno da luminescência mais controlado, e por isso a busca da homogeneidade é primordial para filmes de materiais luminescentes, uma vez que a partir desse ponto é possível estudar fenômenos típicos de luminescência, tal como a eficiência e a supressão da luminescência, já que os sistemas bidimensionais com possibilidades de muitas aplicações têm apresentado características diferentes dos tridimensionais. Desse modo surge a necessidade do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e o DODA, pois têm-se um filme homogêneo como representado na Figura 43.



a) AM_129,50 PS_6,18 **b)** AM_80,11 PS_23.57 **c)** AM_64,31 PS_37.02 **d)** AM_63,46 PS_38,13

e) AM_61,65 PS_40,69 **f)** AM_60,26 PS_42,29 **g)** AM_31,01 PS_45,51 **h)** AM_27,33 PS_44.05

Figura 41 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio (5 x 10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

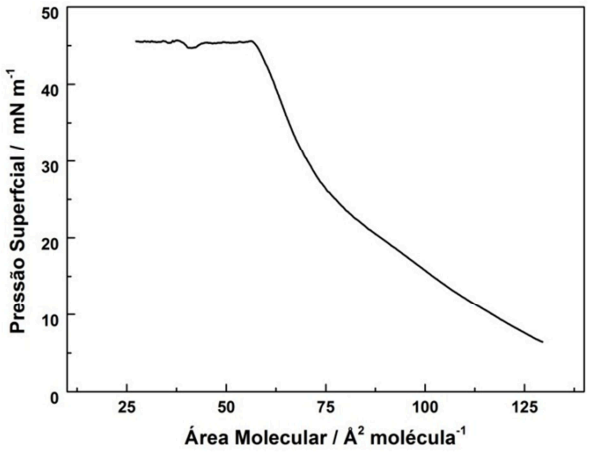


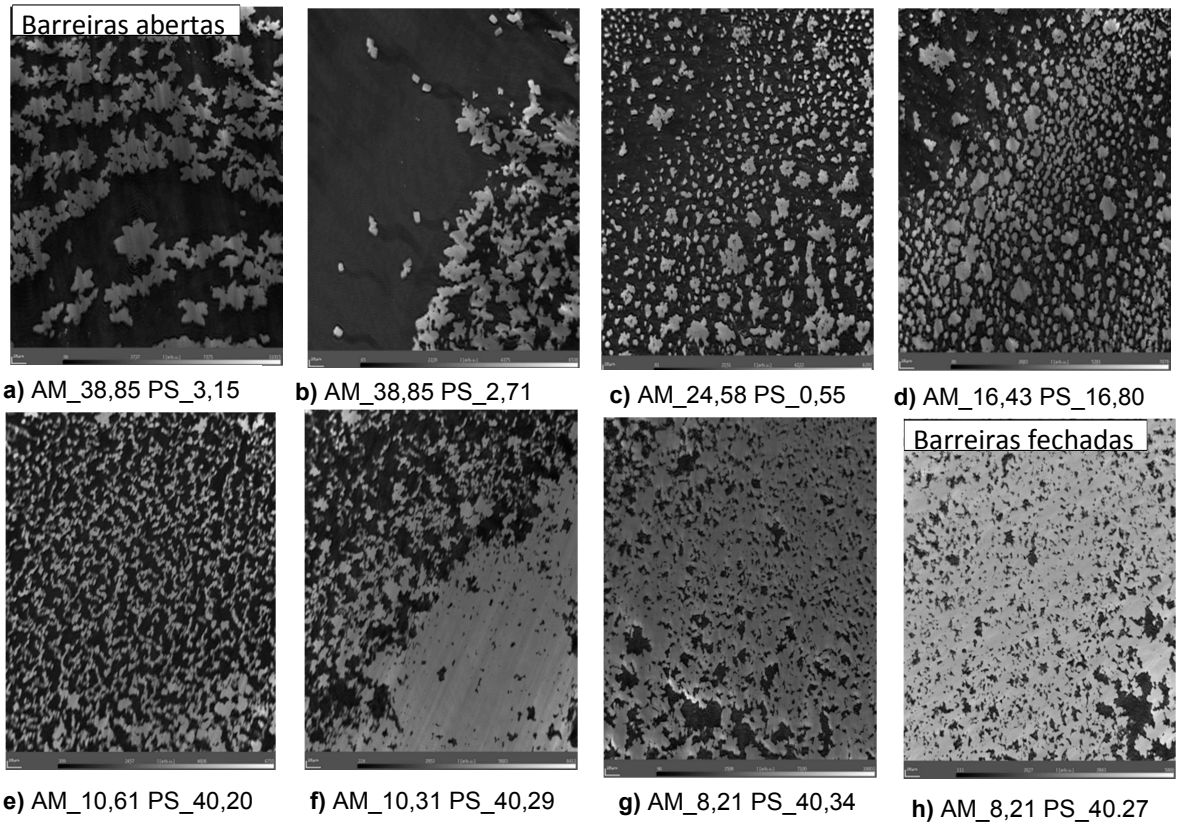
Figura 42 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio (5 x 10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

Complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$/DODA

A Figura 43 representa a sequência das imagens de Microscopia de Ângulo Brewster do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e DODA, conforme há o

fechamento das barreiras há a organização das moléculas na superfície aquosa, elevando assim a pressão superficial apresentada na isoterma da Figura 44. Nota-se que o processo de formação do filme misto é homogêneo, conforme se esperava devido à homogeneidade do filme de apenas agente espaçador DODA.

Em aproximadamente 25 $Å^2$ $molécula^{-1}$, representado na Figura 43c, o sistema se encontra ainda no estado gasoso. À medida que as barreiras continuam se fechando, as moléculas se aproximam continuamente umas das outras atingindo o estado líquido até o colapso do filme no estado sólido em aproximadamente 12 $Å^2$ $molécula^{-1}$. O colapso ocorreu entre as imagens **d)** e **e)** da Figura 43.



a) AM_38,85 PS_3,15 **b)** AM_38,85 PS_2,71 **c)** AM_24,58 PS_0,55 **d)** AM_16,43 PS_16,80

e) AM_10,61 PS_40,20 **f)** AM_10,31 PS_40,29 **g)** AM_8,21 PS_40,34 **h)** AM_8,21 PS_40.27

Figura 43 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster durante a formação do filme misto do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e DODA, na proporção 6:1, respectivamente, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5X10^{-4}$ mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

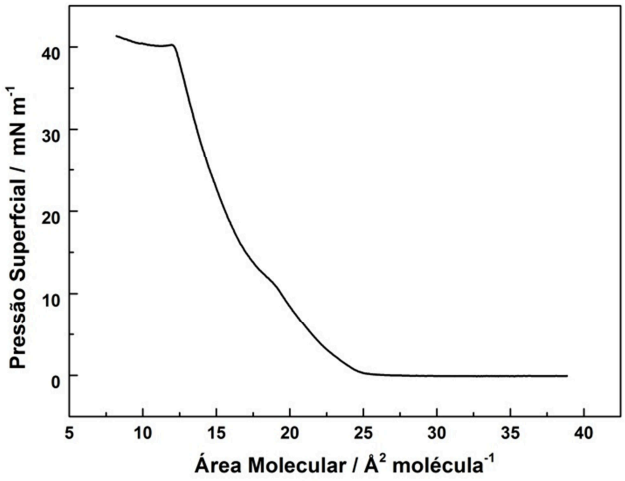


Figura 44 - Isoterma π X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] e DODA, na proporção de 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio (5X10^{-4} mol L^{-1}) sobre subfase de água ultrapura.

4.2.1.5 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ

Complexos de európio/Ácido esteárico

As propriedades luminescentes dos complexos de európio foram investigadas também durante a formação dos filmes de Langmuir. Assim, a luminescência foi monitorada frente ao deslocamento da posição das barreiras móveis, e os espectros foram tratados obtendo-se as Figuras 45 e 49 dos complexos [Eu(tta)$_3$(phen)] e [Eu(tta)$_3$(bipy)], respectivamente.

A Figura 45a mostra os espectros de fotoluminescência em diferentes posições das barreiras. Já a Figura 45b correlaciona a intensidade da banda mais intensa (0-2) com a evolução da formação do filme de Langmuir. A partir dessas figuras nota-se a tendência do aumento da intensidade conforme o filme se torna mais compacto. Há duas possíveis razões que justificam esse aumento de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a diminuição de simetria local ao redor do Eu^{3+} ou o aumento da concentração no local de captura do sinal da luminescência. A maior concentração de espécies luminescentes contribui para a elevação da intensidade de emissão, porém para o complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] o aumento da intensidade acontece até um determinado limite, havendo uma diminuição de intensidade da emissão e depois a continuação da mesma tendência inicial. Vários são os fatores que podem levar a este comportamento de diminuição de intensidade, como por exemplo, a supressão

da luminescência por concentração, a decomposição do material, a perda do material para a subfase ou a ocorrência da formação de agregados. A supressão por concentração não pode ser justificada pelo aumento da intensidade na sequência da compressão. A decomposição ou perda do material para a subfase deveria ser acompanhada de diminuição de pressão de superfície. Entre as possibilidades, esse comportamento provavelmente ocorre pela formação de um filme que não é homogêneo e que a partir de uma determinada posição da barreira forma aglomerados ou associações das diferentes moléculas envolvidas, podendo assim, estar fora do alcance da área de excitação e captura da emissão pelo equipamento, apresentando sinal de menor intensidade. Pela Figura 45b observa-se que há o colapso do filme aproximadamente na posição 60 mm das barreiras, e, mesmo após o colapso a intensidade de luminescência aumenta, isso porque mesmo não sendo um filme monomolecular a partir desse ponto, há mais espécies em uma determinada área, tendo assim uma concentração maior e logo o sinal de intensidade também será maior, independente da organização.

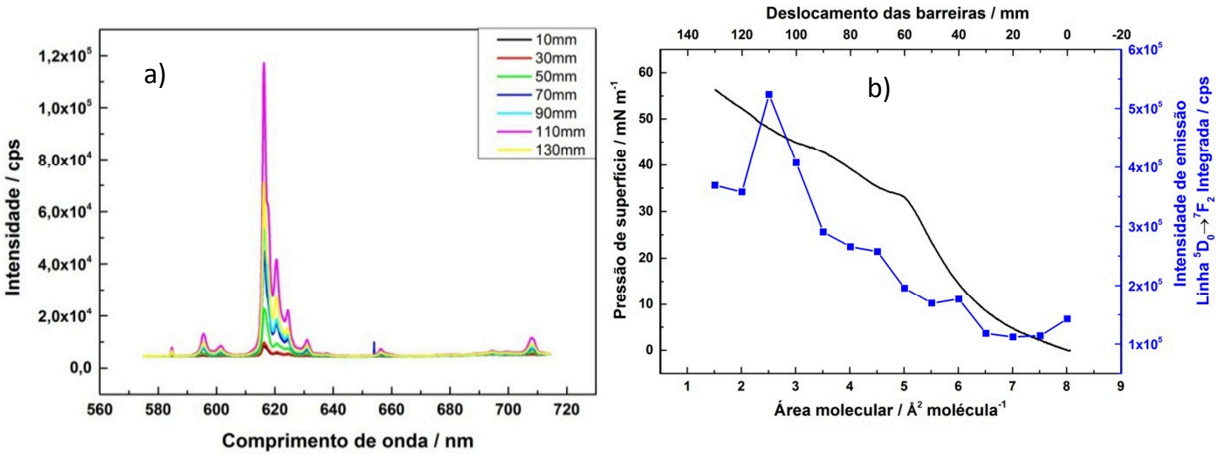


Figura 45 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão sob excitação em 318nm do sistema complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente. b) Variação de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ integrada em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A do filme de Langmuir.

A Figura 46a apresenta a relação de intensidades integradas das transições permitidas por dipolo elétrico e por dipolo magnético respectivamente, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] em função da área molecular. Como a intensidade da linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ depende muito da simetria local ao redor dos íons Eu^{3+} e da concentração, e a intensidade da linha atribuída à

transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ independe do ambiente químico, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ torna-se mais intensa à medida que a simetria do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} diminui. Dessa maneira, maiores valores da relação $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indicam também ambientes químicos menos simétricos. Nota-se que o perfil dessa relação é semelhante ao da Figura 45b que apresenta a variação de intensidade da emissão $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ integrada em função da área molecular.

Para comprovar que o aumento da intensidade também é dependente da concentração das espécies da área do filme, a Figura 46b apresenta a variação da intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em função da posição das barreiras, onde é possível observar a elevação da intensidade de emissão com o fechamento das barreiras, explicitando a influência da concentração na intensidade de emissão.

Como a transição $^5D_0$-$^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico e depende de simetria e a transição $^5D_0$-$^7F_1$ permitida por dipolo magnético não depende de simetria, a relação de intensidades $^5D_0$-$^7F_2/{}^5D_0$-$^7F_1$ em função do fechamento das barreiras pode indicar a variação de simetria durante as interações entre as moléculas do complexo. Nos dois casos, monitorando-se a transição mais intensa ou a relação de intensidades, a variação de intensidade acompanha a formação do filme com exceção de uma brusca diminuição de intensidade de emissão quando a área molecular é de aproximadamente 2,5. Medidas de espectros em menores intervalos no fechamento das barreiras talvez possam oferecer informações mais detalhadas.

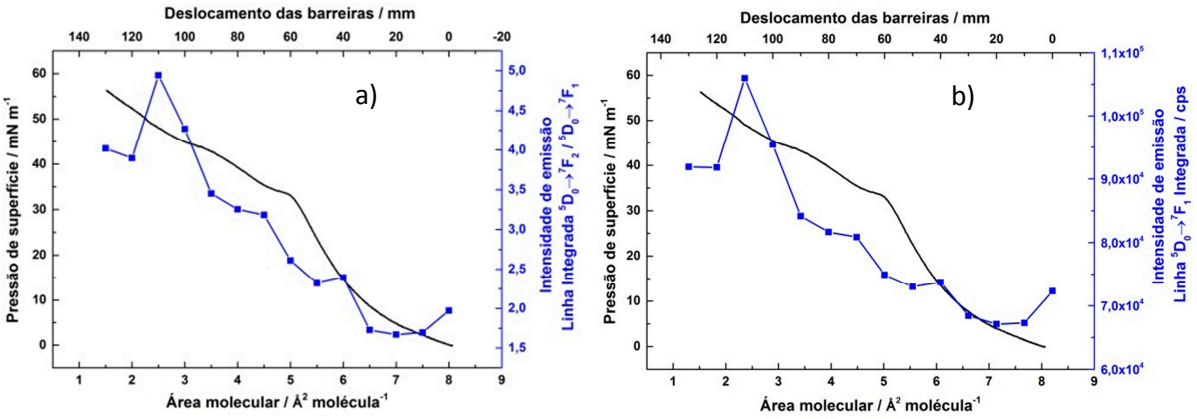


Figura 46 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Variação da relação de intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente e b) Variação da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente.

A fim de elucidar os efeitos da formação do filme de Langmuir nas transições $^5D_0$-$^7F_2$ e na $^5D_0$-$^7F_1$, a Figura 47 apresenta os espectros separadamente da Figura 45a, todos obtidos nas mesmas condições espectrais em diferentes posições de barreiras. Durante a formação do filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] e ácido esteárico pode-se observar pequenas mudanças no perfil espectral da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da posição das barreiras. Pode-se observar a partir da posição de 110 mm, o aparecimento de um ombro na emissão de maior energia do conjunto de linhas desdobradas da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que é um indicativo de abaixamento de simetria local.

Na Figura 48 estão comparados os espectros de luminescência do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] excitado em 318 nm quando conformado em filme misto de Langmuir e em sólido estendido, ambos obtidos no mesmo equipamento. É possível observar mudanças espectrais nas duas conformações que podem ter sido resultantes de diferentes fatores tais como: efeito das duas diferentes dimensões, 2D no caso do filme de Langmuir e 3D no caso do sólido estendido ou então o efeito das interações do complexo com a água da subfase. A elucidação desses efeitos necessita de outras investigações.

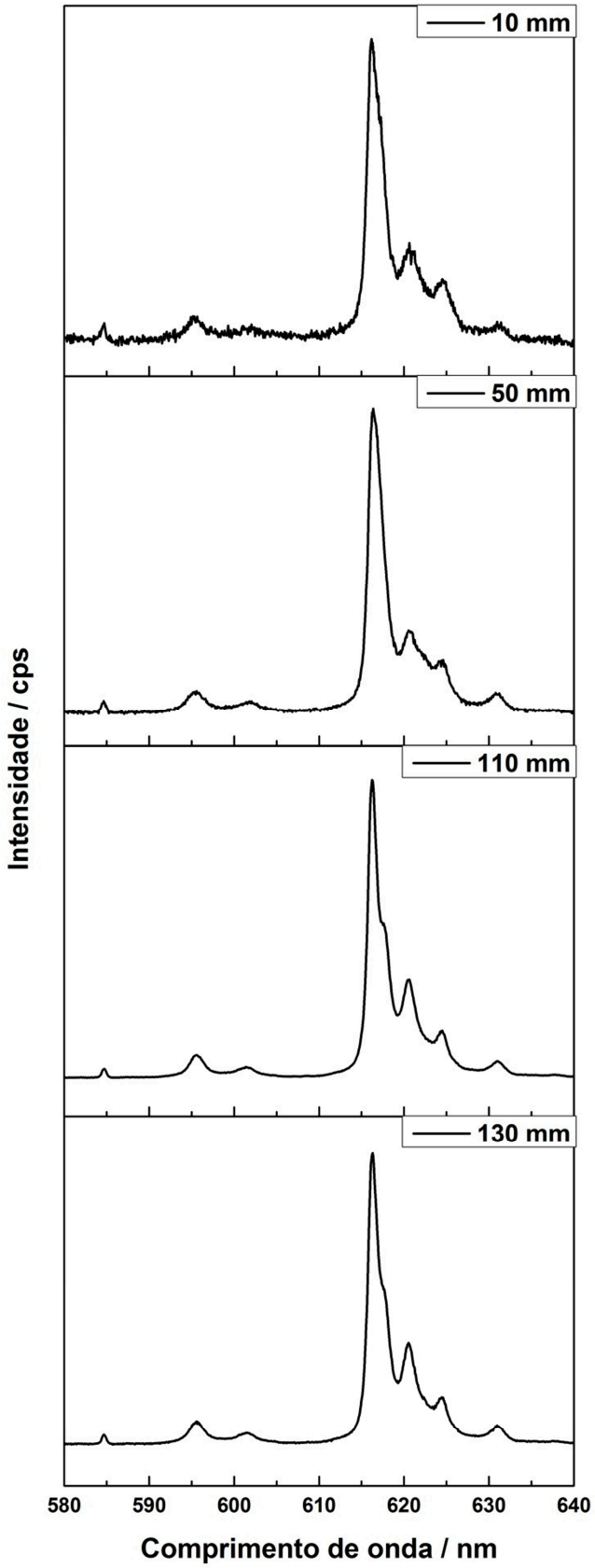


Figura 47 – Comparação dos espectros de luminescência do filme misto de Langmuir do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]:ácido esteárico na proporção de 1:1 em diferentes posições das barreiras, com excitação em 318 nm.

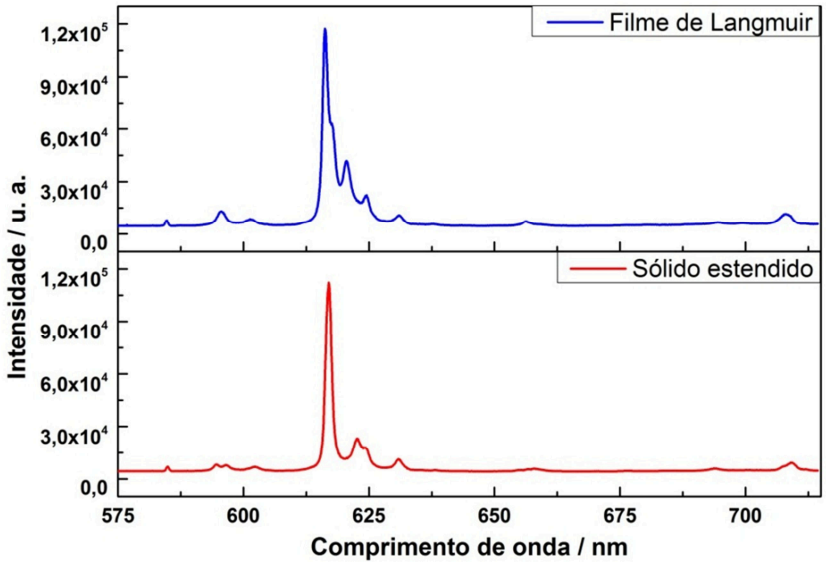


Figura 48 - Comparação dos espectros de luminescência do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] excitado em 318 nm quando conformado em filme misto de Langmuir e em sólido estendido.

A Figura 49 apresenta o monitoramento da luminescência do complexo [Eu(tta)$_3$(bipy)] frente o deslocamento da posição das barreiras móveis. Observa-se uma menor intensidade de emissão em comparação à intensidade de emissão do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)], devido a diferença dos ligantes bipiridina e fenantrolina, já que o último possui um anel aromático a mais potencializando assim, a absorção da energia e posterior transferência ao íon emissor.

Não se observou neste caso relações entre a intensidade da emissão $^5D_0$-$^7F_2$ com a isoterma.

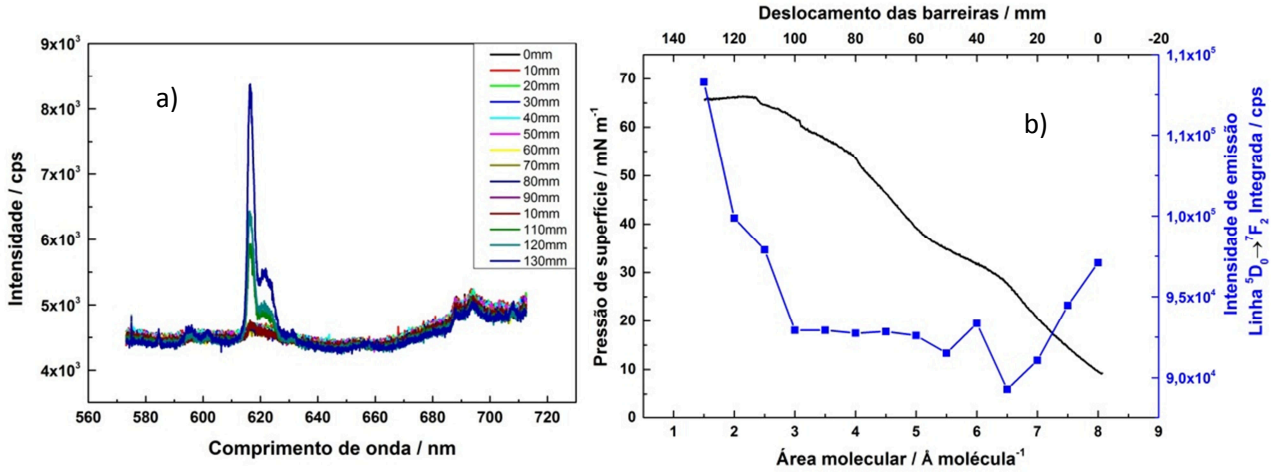


Figura 49 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)$_3$(bipy)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000uL durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Variação de intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A s dos filmes de Langmuir.

Complexo [Eu(tta)$_3$(phen)]/DODA

A Figura 50 apresenta os espectros de emissão obtidos durante a formação do filme misto de Langmuir do complexo Eu(tta)$_3$(phen)] na presença do agente espaçador DODA, na proporção 6:1, respectivamente, com um volume de 200 µL adicionado sobre a subfase de água ultrapura na Cuba de Langmuir. A intensidade da luminescência foi monitorada a cada 10 mm de deslocamento das barreiras, conforme há a aproximação das espécies luminescentes, dado a diminuição da área molecular, como pode ser visto na Figura 48b.

A Figura 50a apresenta os espectros de emissão do filme misto do complexo [Eu(tta)$_3$(phen)] e DODA com as transições características do európio. É interessante destacar que o perfil espectral do complexo conformado em filme de Langmuir é idêntico ao perfil espectral encontrado do complexo conformado em sólido estendido (*bulk*),

Na Figura 50b, também nota-se um ponto que nitidamente está fora da tendência, em 30 mm de deslocamento das barreiras. Esse ponto pode estar relacionado ao fato de que um número maior de aglomerados dos centros luminescentes está na área de leitura do detector, resultando consequentemente em um sinal mais intenso. No entanto, é importante ressaltar que as medidas de intensidade de emissão não variam a organização das moléculas do filme misto composto de complexo de európio e agente espaçador, não segue um padrão regular, visto que há muitos fatores que podem influenciar no comportamento dessas espécies na superfície aquosa.

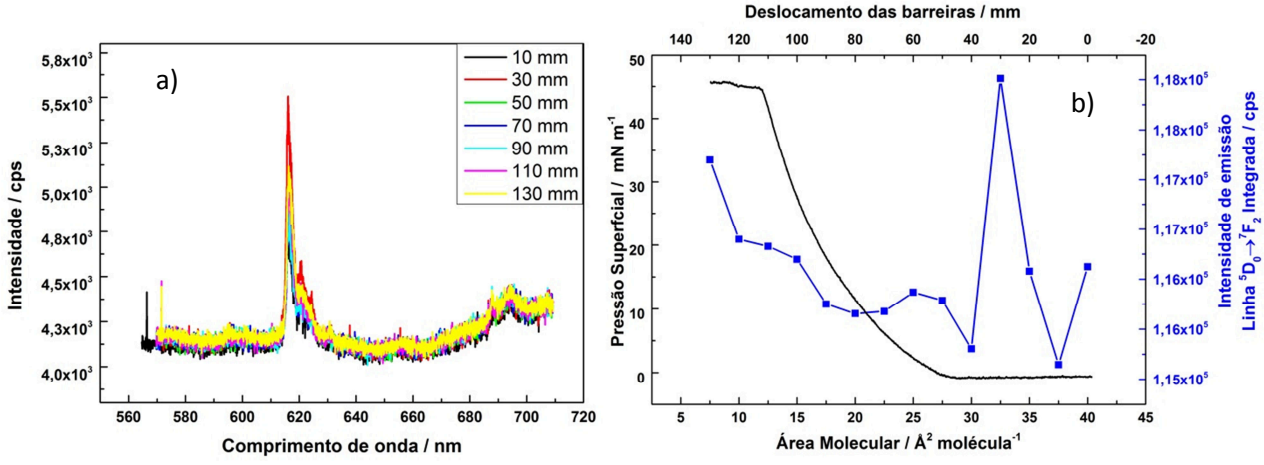


Figura 50 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)$_3$(phen)] :DODA 6:1 e volume de 200 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Isotermas π X A dos filmes de Langmuir sobrepostas à variação de intensidade da emissão integrada em função da área molecular.

Em comparação com a Figura 45 nota-se a diferença na intensidade de emissão principalmente por dois motivos: 1) a quantidade de complexo levando em consideração a proporção complexo/agente espaçador provindo do volume de 200 µL adicionado na Cuba no caso do DODA e de 1000 µL no caso de ácido esteárico. 2) interação complexo/agente espaçador, pode-se também supor que mesmo que não estejam ligado ao íon emissor, os grupos $–CH_2$ do agente espaçador podem estar interagindo com o complexo e atuando como vibradores e diminuindo a intensidade de emissão por desativação de multivibração (multiphonons). Também é relevante destacar a existência de interferentes que estão na superfície aquosa e que talvez não tenham sido removidos durante a limpeza da superfície (a BAM é capaz de mostrar a quantidade de espécies alheias à medida que estão na superfície mesmo com a água ultrapura, por isso há a necessidade de limpeza da superfície aquosa antes de iniciar a formação do filme).

A Figura 51 aborda o quão sensível são as medidas de luminescência *in situ* durante a formação do filme de Langmuir. Como discutido anteriormente, e fica nítido a partir da Figura 51b que a existência de interferentes afeta mais diretamente no modo de detecção da luminescência que nas medidas de pressão de superfície versus área molecular, tendo em vista a similaridade das isotermas da Figura 49a. Não sendo possível observar para este caso específico variação significativa da intensidade da luminescência no decorrer da formação do filme, podendo estar relacionado a pequena quantidade de centros emissores em comparação com as variações de intensidade da luminescência observadas na Figura 45b onde havia uma maior concentração do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$.

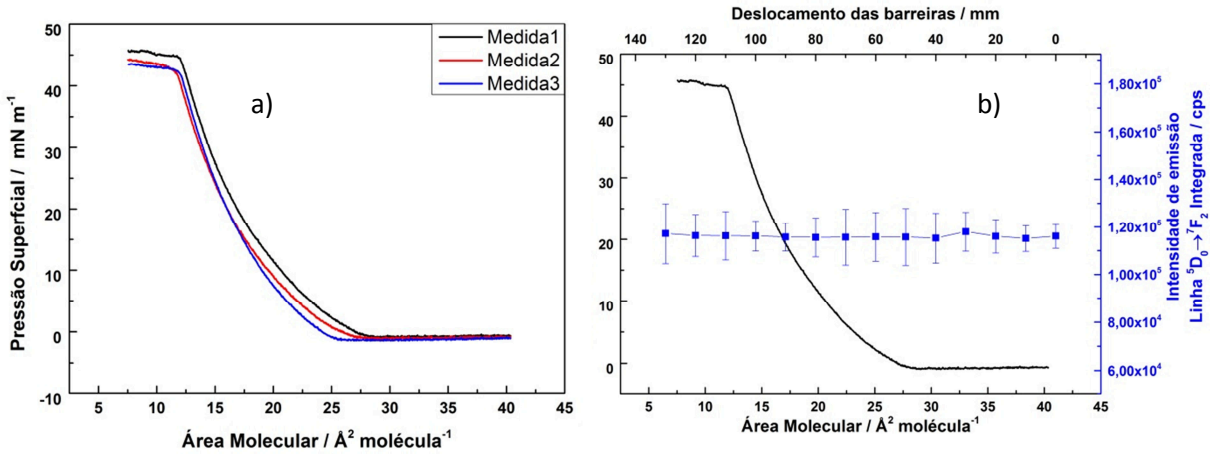


Figura 51 - Medida de luminescência in situ: a) Triplicata da Isoterma π X A do filme misto $[Eu(tta)_3(phen)]$:DODA na proporção 6:1 utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ($5X10^{-4}$ mol L^{-1}) e b) Intensidade de emissão integrada com barra de erro.

4.2.2. Filmes de Langmuir-Blodgett

Complexos de európio/Ácido esteárico

Foram preparados filmes de Langmuir-Blodgett dos complexos de európio depositados em substratos vítreos, sendo testados para diversos volumes da solução adicionados, com variações nas condições experimentais, tais como a velocidade de deposição e o tempo de espera entre cada deposição. Filmes com diferentes números de monocamadas foram obtidos e em todos os casos as deposições o substrato foi emerso da subfase, já que foi realizada a hidrofilização do substrato.

A eficiência da deposição do material foi controlada através das análises das taxas de transferências. A taxa de transferência está relacionada à razão entre a área depositada e a área disponível para deposição. A área depositada é medida pelo fechamento das barreiras da cuba mantendo-se a pressão constante, durante a transferência do filme de Langmuir para o substrato, enquanto a área disponível para deposição é a área do substrato delimitada para deposição.

Como já era esperado, as taxas de transferências não foram adequadas para se afirmar que houve uma boa deposição, isso ocorre de acordo com o que já foi discutido sobre o filme de Langmuir não ser homogêneo e por isso a sua transferência ao substrato sólido não é a ideal, como observado na Figura 52.

De acordo com a Figura 52, as deposições finalizadas fora da subfase aquosa tiveram taxas de transferência baixas e próximas a zero. Já as taxas de transferência das deposições finalizadas dentro da água, tiveram taxas de transferência altas. É provável que as fortes interações entre as espécies na interface água-ar, maiores do que na interface substrato-ar estejam dificultando a deposição no substrato hidrofílico Ou seja, é provável que as forças de coesão sejam maiores do que as de adesão. Assim poucas moléculas são depositadas por emersão e a deposição por imersão seja mais efetiva pelas interações hidrofóbicas.

.

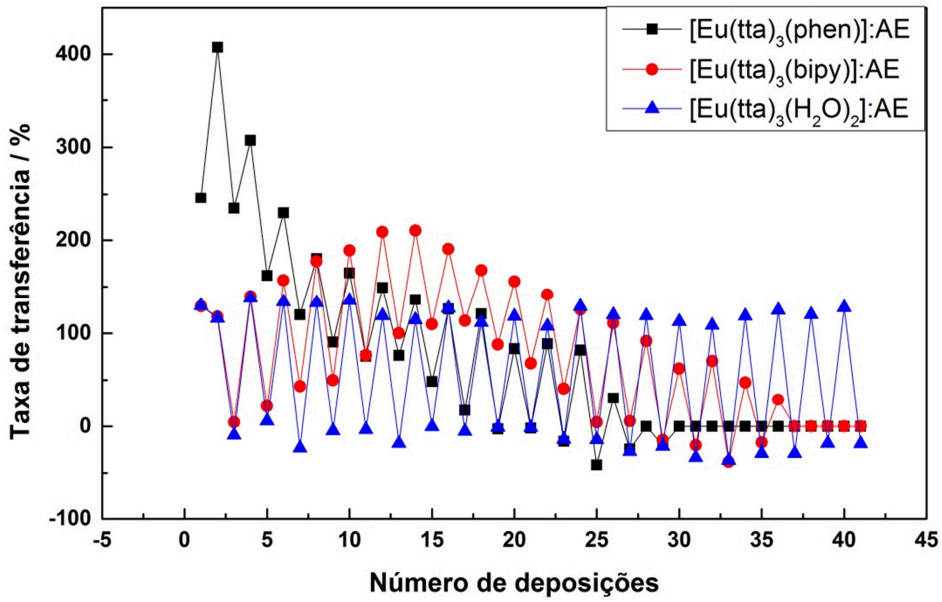


Figura 52 - Taxas de transferências dos complexos $[Eu(tta)_3(bipy)]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em ácido esteárico (AE) na proporção 1:1 em função do numero de monocamadas.

A taxa de transferência acima de 100% se deve a porosidade do substrato que com o aumento da área não plana possibilita a deposição de maior quantidade de moléculas do sistema complexo: ácido esteárico.

Complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$/DODA

Também foram preparados filmes de Langmuir Blodgett dos complexos de európio utilizando o DODA como agente espaçador, a fim de investigar a eficácia das transferências desses filmes à um substrato vítreo. Os filmes foram preparados mantendo constante a pressão de superfície em 25 mN m^{-1}, em temperatura ambiente, realizando um total de 21 deposições, das quais 11 no sentido de emersão da solução e 10 deposições no sentido da imersão na solução.

Assim como ocorre nas medidas da Figura 52, ocorre também na Figura 53, apresentando taxas de transferência próximas a 100% para as deposições que finalizam dentro da solução e aproximadamente -75% para as deposições que finalizam fora da solução. O sinal negativo está relacionado ao fato de haver perdas do material adsorvido na deposição anterior, sendo possível observar esse comportamento se repetindo durante todas as deposições.

A perda do material anteriormente depositado está condicionada às baixas forças de adesão do filme misto de complexo: DODA ao substrato vítreo. É possível que a formação de aglomerados, independente de ser mais homogênea que o filme misto entre complexo e ácido esteárico, também possui forças coesivas entre as espécies na superfície aquosa que são mais significativas que retirar essas espécies dessa superfície. Isso deve ocorrer devido a parte polar do complexo interagir fortemente com a parte polar do surfactante, resultando em um aglomerado grande que dificilmente se ajusta na transferência para o substrato sólido.

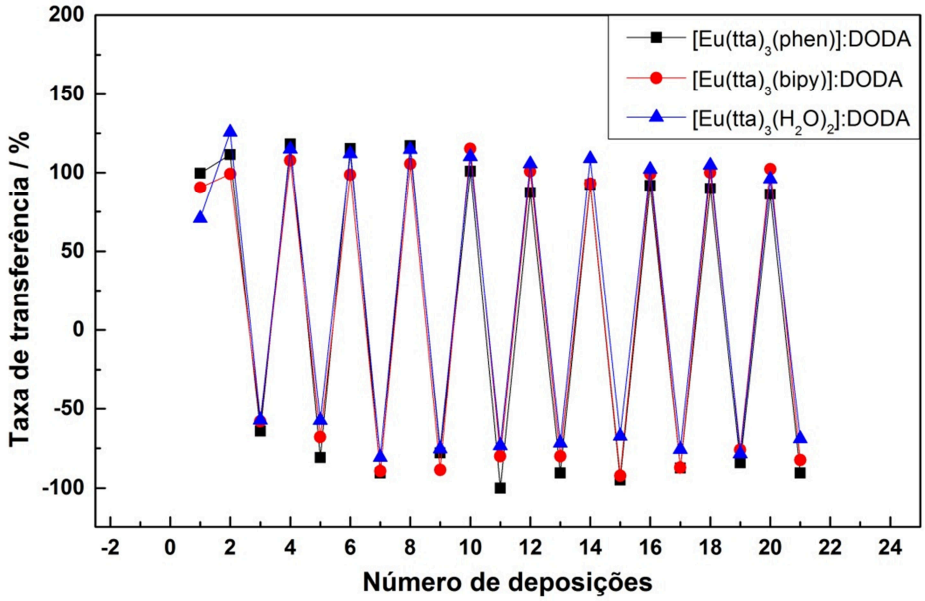


Figura 53 - Taxas de transferências dos complexos $[Eu(tta)_3(bipy)]$, $[Eu(tta)_3(phen)]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em DODA na proporção 6:1 em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 200 µL na Cuba.

Já a Figura 54 se refere à formação do filme de Langmuir-Blodgett de apenas agente espaçador DODA. Para o preparo desse filme, foi disperso 60 µL de solução 5 x 10^{-4} mol L^{-1} de DODA na superfície aquosa da Cuba de Langmuir, e foi observado o mesmo perfil obtido até o momento, onde as taxas de transferências em que as deposições finalizaram dentro da solução são altas e próximas a 80% e as taxas de transferências onde as deposições finalizaram fora da solução são baixas e próximas a -60%, isso resulta em um sistema que possui forças coesivas entre as espécies na superfície aquosa superiores aos outros tipos de forças, não sendo adequado assim para a fabricação de filmes de Langmuir-Blodgett tendo em vista taxas de transferências resultantes muito pequenas. No entanto, não se pode

descartar as potencialidades do uso desse surfactante, como pode ser observado no grande êxito obtido durante o trabalho de Oliveira (OLIVEIRA 2016).

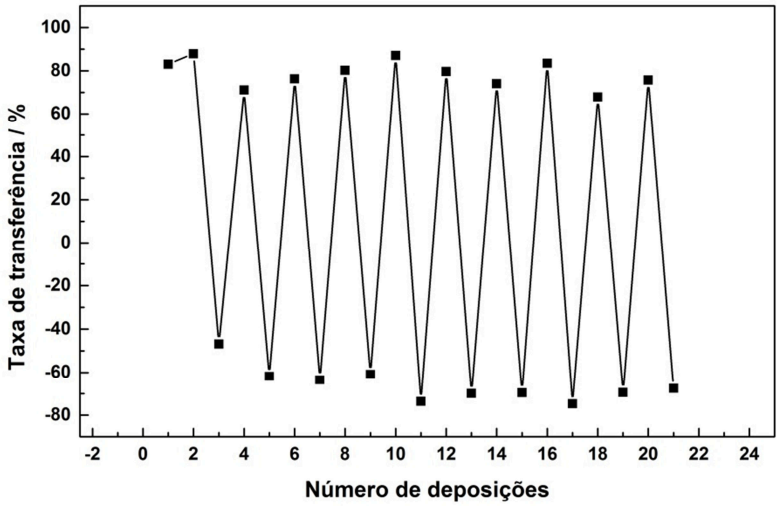


Figura 54 - Taxas de transferências do agente espaçador DODA (5 x 10^{-4} $molL^{-1}$) em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 60 µL na Cuba.

5 CONCLUSÕES

A partir das caracterizações realizadas, é possível constatar que os complexos foram obtidos de acordo com a literatura, adequados para a preparação de filmes mistos de Langmuir e Langmuir-Blodgett de uma monocamada.

Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho confirmaram a formação dos complexos, desde a preparação do complexo precursor, observado pelo deslocamento das bandas características do ligante Htta até a síntese dos complexos de bipiridina (bipy) e fenantrolina (phen), sendo observado o desaparecimento da banda larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} característica do estiramento O-H da água, correspondente a substituição das moléculas de água da esfera de coordenação pelos ligantes orgânicos bipy e phen.

Os resultados de espectroscopia de luminescência com excitação por raios X mostraram que os complexos de európio são estáveis no decorrer do tempo frente à excitação de alta energia, além de apresentar perfil espectral semelhante ao da espectroscopia de luminescência com excitação UV-Vis, o que pode possibilitar futuras aplicações de complexos luminescentes no campo da cintilação.

As medidas de pressão superficial *versus* área molecular dos complexos mostraram a importância do ácido esteárico como agente espaçador para a organização das moléculas nos filmes monomoleculares. E, em conjunto com os resultados das curvas de histerese e estabilidade de cada complexo, indicam a formação de aglomerados ou estruturas estáveis na superfície aquosa, já que são registradas diferentes isotermas na compressão e descompressão das barreiras e há a movimentação das barreiras para manter a pressão de superfície constante durante a medida de estabilidade. Já na complementação desse trabalho, a substituição do ácido esteárico pelo brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA) se mostrou adequada para proporcionar filmes organizados que são estáveis na superfície aquosa, de acordo com as medidas de estabilidade e de histerese.

As imagens de Microscopia de Ângulo Brewster se mostrou interessante para investigar a homogeneidade da evolução da formação de filmes de Langmuir do complexo de fenantrolina (phen), de filmes mistos desse complexo na presença de ácido esteárico e dele na presença do DODA, além dos filmes dos espaçadores. Constatou-se a formação de um filme mais homogêneo utilizando o agente

espaçador DODA, corroborando assim com as medidas de estabilidade que também indicaram a homogeneidade desse filme.

As medidas de luminescência *in situ* durante a formação dos filmes mistos de Langmuir de complexos de európio na presença de ácido esteárico correlacionaram a conformação das espécies com a intensidade de luminescência, sendo possível observar uma tendência de aumento de intensidade no decorrer da formação do filme, com alguns pontos fora dessa tendência, podendo estar relacionado com a formação de aglomerados ou de estruturas diferenciadas, e logo de um filme que não é homogêneo, e mesmo não sendo um filme homogêneo foram observados efeitos de diminuição de simetria local ao redor do Eu^{3+} e também de concentração no aumento da intensidade de emissão. Já, a formação dos filmes mistos do complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ na presença do DODA, apesar de apresentar um filme mais homogêneo, também possuem aglomerados que podem afetar a detecção da luminescência, não sendo possível observar para este caso variação significativa da intensidade de emissão durante a formação do filme.

E por último nesta etapa do trabalho, a formação de filmes de Langmuir-Blodgett, se mostrou fortemente dependente das forças coesivas entre as espécies na superfície aquosa, visto que isso afetou diretamente a transferência do filme formado ao substrato sólido, sendo observados valores de taxa de transferência que não são adequados a uma boa transferência, tanto para os filmes mistos na presença de ácido esteárico como também na presença do DODA.

Devem ser ressaltadas algumas considerações a partir desses resultados. Como o acido esteárico é um acido fraco e os complexos neutros possuem o ligante tta que contêm o grupo $-CF_3$, a ligação de hidrogênio entre complexo e subfase aquosa pode estar favorecendo a formação de sistemas semelhantes à micelares, evidenciado pela formação de aglomerados, confirmados através das medidas de estabilidade. A substituição do agente espaçador ácido esteárico pelo DODA favoreceu a formação de um filme mais homogêneo, já que não há a ligação de hidrogênio, embora ainda seja um filme a ser melhor estudado.

6 PERSPECTIVAS

Como perspectivas desse trabalho, têm-se:

- O aprofundamento do estudo de filmes mistos de Langmuir-Blodgett de complexos de európio com o brometo de dimetildioctadecilamônio, dedicando especial atenção à deposição desse filme ao substrato vítreo e/ou ao substrato de quartzo, além de diminuir a velocidade de deposição, para que desse modo a taxa de transferência seja adequada para obter deposições com controle de espessura à nível molecular.

- Para otimizar a preparação dos filmes mistos de complexo de európio e ácido esteárico é importante o estudo do efeito da diminuição do pH da subfase pela adição de HCl ao filme misto, uma vez que o ácido esteárico se estabiliza em pH<7. No entanto em pH ácido pode ocorrer a decomposição do complexo e formação do cloreto de európio, impossibilitando a sua aplicação nos filmes mistos de complexos luminescentes com um agente espaçador.

- No que se refere à técnica de luminescência *in situ* dos filmes de Langmuir há que se aprimorarem as medidas de emissão em cada ponto de compressão das barreiras ou fixando a posição das barreiras e medindo um numero maior de espectros para um mesmo experimento ou ainda repetindo os experimentos nas mesmas condições um número de vezes suficiente, ambos para se obter barra de erros dos pontos na medida da luminescência. Também é importante destacar que para a realização de medidas de luminescência *in situ* há a necessidade de eliminação de todos os interferentes da superfície aquosa devido a sensibilidade da técnica. O sistema de sucção para limpeza da superfície aquosa pode auxiliar nesse intuito.

- Outros sistemas de complexos aniônicos já estudados pelo grupo de Materiais Luminescentes em filmes LB deverão ser também estudados em filmes de Langmuir através da luminescência *in situ*.

- Vale ressaltar que as medidas de luminescência *in situ* durante a formação dos filmes de Langmuir abrem portas para um estudo avançado dos efeitos das interações moleculares na luminescência.

REFERÊNCIAS

ADATI, R. D. **Complexos de európio e filmes moleculares orientados**. 2006. 169 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amisterdam: Elsevier, 2005. v. 35, Chap. 225, p. 107-272.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. In: _____. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994. Chap. 1, p. 1-9.

BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 1007-1022, 1935.

BÜNZLI, J.-C. G. The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, v. 139, p. 219-222, 1987.

BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide Luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Chap. 1, p. 1-45.

CAMACHO, S. A. **Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β-dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2013.

CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetonate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, p. 255-259, 1965.

COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: _____. **Lanthanide and actinide chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons: 2006. Chap. 2, p. 9-22.

CROSBY, G. A. et al. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 743-748, 1961.

FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, p. 502-510, 2005.

HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. **Lanthanide luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Berlin: Springer-Verlag, 2011. 385 p.

HONIG, D.; MOBIUS, D. Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster Angle microscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 4590-4592, 1991.

KITAI, A. **Luminescent materials and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 278 p.

LANGMUIR, I. The shapes of group molecules forming the surfaces of liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 3, p. 251-257, 1917.

LANGMUIR, I. Two-dimensional gases, liquids and solids. **The Science Press**, v. 84, p. 379-383, 1936.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: Wiley, 1986. 484 p.

NOVA, S. P. V. **Novos macrociclos de lantanídeos**: marcadores fotônicos projetados para aplicações biotecnológicas. 2003. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades luminescência de polioxometalalato contendo európio (III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2016. 181 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

PETERSON, I. R. Langmuir-Blodgett films. **Journal of Physics D**: Applied Physics, v. 23, p. 379, 1990.

PETTY, M. C. Thin film processing and device fabrication. In: _____. **Molecular electronics**: from principles to practice. John Wiley & Sons, 2007. Chap. 7, p. 241-285.

RICHARDS, G. et al. Monometallic and bimetallic europium(III) and terbium(III) complexes: Synthesis and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, p. 1385-1387, 2008.

SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, p. 751-767, 1976.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.

TREDGOLD, R. H. The physics of Langmuir-Blodgett films. **Reports on Progress in Physics**, v. 50, p. 1609-1656, 1987.

WU, S. et al. Effects of synergetic ligands on structure and fluorescence properties of Langmuir and Langmuir-Blodgett films containing Eu(TTA)(3)nL. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 188, p. 218-225, 2007.