

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 09/04/2023.

DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

**INTENSIFICAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA DE COMPLEXO DE Eu(III)
POR PLASMON DE SUPERFÍCIE EM FILMES DE LANGMUIR E
LANGMUIR-BLODGETT**

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

Prof^a Orientadora: Dra. Marian Rosaly Davolos
Prof^o Coorientador: Dr. Miguel Jafelicci Júnior

**Araraquara
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

A848i Assis, Douglas Ricardo de
Intensificação da luminescência de complexo de Eu(III)
por plasmon de superfície em filmes de Langmuir e
Langmuir-Blodgett / Douglas Ricardo de Assis. –
Araraquara : [s.n.], 2021
169 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Marian Rosaly Davolos

Coorientador: Miguel Jafelicci Júnior

1. Filmes finos. 2. Nanopartículas. 3. Prata.
4. Ressonância plasmônica de superfície. 5. Luminescência.
I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Intensificação da luminescência de complexos de EU(III) por plasmon de superfície em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

AUTOR: DOUGLAS RICARDO DE ASSIS

ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORDENADOR: MIGUEL JAFELICCI JUNIOR

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

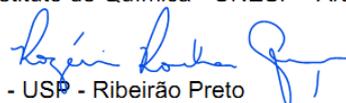
Prof.^a Dr.^a MARIAN ROSALY DAVOLOS (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. MARCELO NALIN (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profa. Dra. ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES (Participação Virtual)
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP - Ribeirão Preto



Prof. Dr. LUCIANO CASELI (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Exatas e da Terra / Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP - Diadema



Profa. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI (Participação Virtual)
Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo



Araraquara, 09 de abril de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Douglas Ricardo de Assis

Nascimento: 08/04/1990

Filiação: Nivaldo de Assis e Ana Cláudia Colombo de Assis

Endereço profissional:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Analítica, Físico-Química e Inorgânica - Laboratório de Materiais Luminescentes.

R. Professor Francisco Degni, s/n

Quitandinha - Araraquara

14800-900, SP - Brasil

Endereço eletrônico: douglas.assis@unesp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2013 - 2016 Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.

Título: Filmes de Langmuir-Blodgett de nanopartículas de prata

Orientador: Profº Dr. Miguel Jafelicci Júnior

Bolsista do (a): CNPq

2008 - 2013 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química.

Título: Estabilidade Coloidal de Fluidos Magnéticos de Ni com diferentes agentes de superfície

Orientador: Miguel Jafelicci Júnior

Bolsista do (a): CNPq

2011 - 2012 Graduação Sanduíche em Química.

Universidad de Santiago de Compostela – Campus Santiago, USC, Espanha (6 meses).

Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP

2006 - 2007 Ensino Profissional de nível Técnico em Alimentos.

Etec Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2015 - 2015 Metodologias Ativas no ensino Profissional. (Carga horária: 3h)

Etec Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

2014 - 2014 Plano de Trabalho Docente. (Carga horária: 20h)

Etec Dr. Adail Nunes da Silva, Etec DANS, Brasil.

2013 - 2013 Metodologia em Pesquisa Científica. (Carga horária: 60h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

2011 - 2012 Curso de curta duração em Espanhol. (Carga horária: 60h).

Universidad de Santiago de Compostela - Campus Santiago, USC, Santiago De Compostela, Espanha

Bolsista do (a): Assessoria de Relações Externas - UNESP

2012 - 2012 Os anos iniciais da docência em Química. (Carga horária: 2h)

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

- 2011 - 2011 **Cristalografia. (Carga horária: 60h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2011 - 2011 **Físico-Química de Superfícies. (Carga horária: 30h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010 **Base de dados como fontes de informação. (Carga horária: 2h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010 **Atividades experimentais investigativas. (Carga horária: 4h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2010 - 2010 **Elaboração de Resumos. (Carga horária: 2h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009 **Normas para citação e referência bibliográficas. (Carga horária: 1h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009 **Construindo jogos para o ensino de Química. (Carga horária: 4h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009 **Química no livro didático. (Carga horária: 6h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2009 - 2009 **Química de novos Materiais. (Carga horária: 20h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008 **Uso do computador na sala de aula de química. (Carga horária: 6h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008 **Biocombustíveis (Álcool e Biodiesel). (Carga horária: 32h)**
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

IDIOMAS

Inglês: Compreende bem, fala razoavelmente, escreve bem e lê bem.

Espanhol: Compreende bem, fala bem, escreve bem e lê bem.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

VIALI, W.R.; DE ASSIS, D.R. ; COUTO, G.G. DO ; MELO, W.W.M.; NOVAK, M.A.; JÚNIOR, M.J. Water-Based Metallic Nickel Magnetic Fluids. **Journal of Nanofluids**, v. 7, p. 21-25, 2018.

SANTOS, C.C.; VIALI,W.R.; NUNES, E.S.; ASSIS, D.R.; AMANTEA, B.E.; JAFELICCI Jr, M. Aqueous Nanofluids Based on Copper MPA: Synthesis and Characterization. **Materials Research-Ibero-american Journal of Materials** , v. 20, p. 104-110, 2017.

RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1. **ASSIS, D. R.**; UEYAMA, V. N. ; SANTOS, C. C. ; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films. In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017, Brotas. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017.
2. SANTOS, C. C. ; Viali, W.R. ; NUNES, E. S. ; **ASSIS, D. R.** ; Jafelicci Jr, M. Aqueous Nanofluids based copper MPA: Synthesis and Characterization. In: 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017, Brotas. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, 2017.
3. Viali, W.R. ; **ASSIS, D. R.** ; Giselle Giovanna Couto ; MELO, W. W. M. ; NOVAK, M. A. ; MARQUES, R. F. C. ; Jafelicci Jr, M. Water-based nickel magnetic fluids. In: MMM/ InterMag 2016 Joint Conference, 2016, San Diego. MMM/ InterMag 2016 Joint Conference, 2016

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMOS)

1. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Investigation of the luminescence properties of mixed Langmuir-Blodgett films of Ag nanoparticles with [Eu(tta)₃(phen)] complexes. In: 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019, Sitges. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019.
2. **ASSIS, D. R.**; CEBIM, M. A. ; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Effect of Ag nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films: real-time, in situ monitoring. In: 42^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Joinville. 42^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Eixos mobilizadores em Química, 2019.
3. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Surface plasmon-enhanced luminescence effects of silver nanoparticles on Langmuir films of [Eu(tta)₃(phen)]. In: XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018, Fortaleza. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018.
4. **ASSIS, D. R.**; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Effect of silver nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films. In: Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces, 2018, São Pedro. Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces, 2018.
5. **ASSIS, D.R.**; UEYAMA, V. N. ; SANTOS, C. C. ; MARQUES, R. F. C. ; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir from hydrophobic metalorganic precursor. In: Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lisboa. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.
6. ROCHA, C. O. ; **ASSIS, D. R.** ; Jafelicci Jr, M. ; PAULA, A. V. ; MARQUES, R. F. C. . Evaluation of magnetic nanoparticles as support for lipase immobilization. In: Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lisboa. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017.
7. **ASSIS, D.R.**; UEYAMA, V. N. ; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles organization in Langmuir and Langmuir-Blodgett films. In: 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General Assembly, 2017, São Paulo. 46th World Chemistry Congress, 40a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and IUPAC 49th General

Assembly, 2017.

8. ASSIS, D. R.; OLIVEIRA, H. H. S. ; DAVOLOS, M. R. ; Jafelicci Jr, M. . In situ silver nanoparticles synthesis for Langmuir- Blodgett films. In: 16th International Conference on Organized Molecular Films LB, 2016, Helsinki. 16th International Conference on Organized Molecular Films LB, 2016.

9. ASSIS, D. R.; Jafelicci Jr, M. ; DAVOLOS, M. R. . Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films by ultraviolet decomposition of silver sulfadiazine. In: XV Brazilian MRS meeting SBPMat, 2016, Campinas. XV Brazilian MRS meeting SBPMat, 2016

10. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., DAVOLOS, M. R., OLIVEIRA, H. H. S. Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro.

11. SANTOS, C. C., ASSIS, D. R., Viali, W.R., NUNES, E. S., MOREIRA, T. A., NASCIMENTO, F. J, RIBATSKI, G., Jafelicci Jr, M. One-pot synthesis copper sulfide based nanofluids for heat transfer applications In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.

12. ASSIS, D. R., NUNES, E. S., Jafelicci Jr, M. Photopolymerization of maleic in a superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) surfaces In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa.

13. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G., NOVAK, M. A., MELO, W. W. M. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

14. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 2ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Marília.

15. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície In: 1ª Fase do XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2010, Araraquara.

16. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG em via única para obtenção de fluidos magnéticos In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

17. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Couto, G.G., Viali, W.R. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos In: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2009, São José do Rio Preto.

18. ASSIS, D. R., Jafelicci Jr, M., Viali, W.R., Couto, G.G. Síntese de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de níquel In: 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS, 2009, Araraquara.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

1. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Investigation of the luminescence properties of mixed Langmuir-Blodgett films of Ag nanoparticles with [Eu (tta)₃(phen)] complexes. 2019. (Congresso).

2. Autoorg 2018 – 6th Meeting on self-assembly structures in solution and at interfaces. Effect of silver nanoparticles in the luminescence properties of [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir films. 2018. (Congresso).

3. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths. Surface plasmon-enhanced luminescence effects of silver nanoparticles on Langmuir films of [Eu(tta)₃(phen)]. 2018. (Congresso).

4. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films. 2017. (Congresso).

5. Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir from hydrophobic metalorganic precursor. 2017. (Congresso).
6. XV Encontro da SBPMat. Silver nanoparticles synthesis in situ Langmuir films by ultraviolet decomposition of silver sulfadiazine. 2016. (Congresso).
7. XIV Encontro da SBPMat. Synthesis of silver nanoparticles in Langmuir Monolayer. 2015. (Congresso).
8. XIII Encontro da SBPMat. Photopolymerization of maleic acid in a superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPIONs) surface. 2014. (Congresso).
9. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fluidos magnéticos aquosos à base de nanopartículas de níquel. 2011. (Congresso).
10. 41ª Semana da Química. 2011. (Simpósio).
11. XXIII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS.. 2011. (Congresso).
12. XXIII Congresso de Iniciação Científica - 2ª Fase. ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL PARA PREPARAÇÃO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS AQUOSOS. 2011. (Congresso).
13. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese de nanopartículas Ni recobertas com PEG para obtenção de fluidos magnéticos. 2010. (Congresso).
14. 40ª Semana da Química. 2010. (Simpósio).
15. VIII Evento de Educação em Química. 2010. (Outra).
16. XXII Congresso de Iniciação Científica - 1ª Fase. Estudo da estabilidade coloidal de fluidos magnéticos de níquel variando o agente de superfície. 2010. (Congresso).
17. XXII Congresso de Iniciação Científica - 2ª Fase. ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE FLUIDOS MAGNÉTICOS DE NÍQUEL VARIANDO O AGENTE DE SUPERFÍCIE. 2010. (Congresso).
18. 17º. Encontro Regional da SBQ – Regional IPWS. Síntese de Fluidos Magnéticos à base de nanopartículas de níquel. 2009. (Congresso).
19. VII Evento de Educação em Química. 2009. (Simpósio).
20. XXI Congresso de Iniciação Científica. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização e preparação de fluidos magnéticos. 2009. (Congresso).
21. XXXIX Semana da Química do Instituto de Química - UNESP. 2009. (Simpósio).
22. II Seminário de Extensão Universitária de Química da UNESP. 2008. (Seminário).
23. VI Evento de Educação em Química. 2008. (Simpósio).
24. XI Feira de Profissões UNESP. 2008. (Feira).
25. XXXVIII Semana da Química do Instituto de Química - UNESP. 2008. (Simpósio).

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS, CONGRESSOS, EXPOSIÇÕES E FEIRAS

ASSIS, D. R.; ALMEIDA, S. C. A.; ALVES, M. G.; ALVES, M. G.; BERTONCELLO, R. F.; BOSSATO, C. A. G.; CARVALHO, A. C. G. V.; CHAGAS, A. F.; CHISTOVAM, L. M.; CISTERNA, H. V. M.; FERREIRA, V. G.; HARB, S. V.; Mazzeu, B. F.; OLIVEIRA, M. C. Q.; PIAZZA, R. D.; PICCOLI, J. P.; ROSATI, C. B.; Sayão, F. A.. 40ª Semana da Química - A Química promovendo a qualidade de vida. 2010. (Congresso).

*Dedico este trabalho
primeiramente a Deus,
minha família e minha
orientadora
por idealizarem esse sonho
comigo.*

AGRADECIMENTOS

Finalizar um doutorado é um trabalho árduo para todo aluno que se propõe a superar esse desafio. No entanto, para mim a tarefa árdua foi triplicada e não posso deixar de registrar meus agradecimentos às pessoas essenciais para que esse trabalho fosse concluído. No segundo ano do doutorado fui acometido de uma apendicite que teve complicações durante a cirurgia. Em suma, entrei em coma por 40 dias e minha recuperação foi de aproximadamente 8 meses. Além disso, no final do doutorado o mundo parou com a pandemia de COVID-19. Porém, entre tantos obstáculos no caminho, aqui se encontra o resultado final deste trabalho.

Em primeiro lugar agradeço a Deus que me permitiu estar vivo para continuar esta jornada. Em segundo lugar agradeço aos heróis da minha família, minha mãe Ana Cláudia Colombo de Assis e meu pai Nivaldo de Assis, que largaram tudo durante o período de recuperação no hospital. Agradeço meus pais espirituais Pr. Daniel José de Oliveira e Pra. Marisa Ghizellini de Oliveira que sempre me apoiaram em orações, serei eternamente grato pelo amor de vocês. Também minha irmã, cunhado, tios, tias, primos, primas e amigos, agradeço a vocês pelas orações, suporte espiritual, pela força nos momentos difíceis e principalmente por sempre acreditarem no meu potencial. Amo muito vocês.

Em terceiro lugar agradeço a toda equipe médica e funcionários do Hospital das Clínicas da Faculdade de Medicina da Unesp de Botucatu, no qual continuo meu tratamento. O esforço e dedicação de vocês no meu caso foi essencial para que eu estivesse neste momento concluindo mais essa etapa. Agradeço a Pra. Marta pelo apoio espiritual durante o tempo em que eu estive internado. Agradeço ao Prof^o Dr. Marcelo Nalin e sua esposa Camila, que juntamente com a Prof^a Marian e o Prof^o Miguel conseguiram uma vaga no hospital das clínicas da Unesp-Botucatu. Nada será suficiente para agradecê-los pelo que fizeram por mim e por minha família.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Marian Rosaly Davolos, pelo privilégio de sua orientação, pelos seus incentivos e consideração com o meu trabalho, pela confiança no meu trabalho e por sua grande amizade. Os conhecimentos adquiridos durante este período são de valor inestimável para minha formação acadêmica e científica. Agradeço pelas inúmeras e longas reuniões até as 22h para discutir os resultados obtidos e o que dizer de todo o suporte dado durante o período da minha recuperação. Não tenho palavras para agradecer suas palavras de incentivo no momento de retorno ao laboratório, quando eu pensava que tinha perdido tudo o que já tinha sido conquistado.

Meus agradecimentos ao Prof^o. Dr. Miguel Jafelicci Júnior, do Laboratório de Materiais Magnéticos e Coloides do departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica pela sua ajuda e contribuição para a preparação e caracterização das nanopartículas de prata. Obrigado por sempre estar pronto a me atender em sua sala esclarecendo dúvidas e principalmente por ter cedido os equipamentos para a síntese e caracterização das nanopartículas.

Também quero agradecer ao professor Dr. Marco Aurélio Cebim que desenvolveu o programa no Maple 17 para integrar, corrigir e fazer os cálculos estatísticos dos espectros de emissão obtidos *in situ* e em quintuplicata durante a preparação dos filmes de Langmuir. Obrigado pela sua contribuição científica e pelos seus conselhos. Aos professores Dr. Denis Godoi e Dra. Elizabeth Stucchi pela avaliação e contribuição ao meu trabalho na etapa de qualificação. Suas contribuições foram de grande importância para o enriquecimento do meu trabalho.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes: aos antigos (Gustavo, João, Flávia, Luiz Felipe, Paloma), aos novos (Felipe, Alessandro, João, Rodolfo – “povo de Prudente”). Em especial minha companheira da Iniciação científica, Vitória que me acompanhou na arte de preparar Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. Agradeço a todos pelo auxílio na realização dos experimentos, pela discussão científica e momentos de descontração. Não poderia me esquecer de agradecer aqueles que me suportaram durante o desenvolvimento deste trabalho, sempre prontos para me ouvir e incentivar. Taciane, Bruna Manfroi, Bruna Bergamin, José Augusto (realizou as análises térmicas), Gustavo Saito, Caio, Guilherme e Gabriel vocês são demais.

Aos técnicos: Sérgio (Espectrofluorímetro - IQ/UNESP - Araraquara), Naira e Alberto (Analisador Elementar, FT-RAMAN/ FTIR, UV/Vis/NIR - IQ/UNESP – Araraquara), Diego (Análises de MEV-FEG e EDX - IQ/UNESP - Araraquara), Marina (AFM - IQ/UNESP – Araraquara) e Neide (DRX - IQ/UNESP - Araraquara) pela paciência, compreensão e prontidão para execução das análises. Minha gratidão a todos os funcionários do Instituto de Química parte fundamentalmente importantes durante o curso de doutorado.

À FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste projeto e a bolsa de doutorado adquirida. A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desta tese.

*”Todo homem prudente
age com base no
conhecimento,
mas o tolo expõe a sua
insensatez.”
(Provérbios 13:16).*

*“O único lugar aonde o
sucesso vem antes do
trabalho é no dicionário.”
Albert Einstein*

RESUMO

Avanços na área de materiais luminescentes, apontam na direção da conformação destes materiais em sistemas bidimensionais, visando a otimização das propriedades ópticas para diversas aplicações. Dentre as técnicas de preparação de filmes finos, a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é a mais promissora para o controle da espessura e a organização em nível molecular dos filmes. A associação de nanopartículas plasmônicas com a conformação bidimensional dos luminóforos é uma estratégia potencial para a intensificação da luminescência. Este trabalho tem como objetivo otimizar os parâmetros relacionados às medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*), relacionar as propriedades luminescentes com a organização molecular 2D dos filmes e investigar os efeitos de nanopartículas de prata nas propriedades fotoluminescentes quando presentes em filmes de Langmuir e LB do complexo [Eu(tta)₃(phen)]. Medidas de UV-PLS *in situ*, em tempo real foram realizadas durante a preparação dos filmes de Langmuir e LB, na qual foram observadas mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases indicando que o Eu³⁺ é um sensor espectroscópico da organização do filme. Foram obtidas pelo método poliol nanopartículas Ag@AO-OL com diâmetro médio ~10 nm, recobertas com ácido oleico (AO) e oleilamina. A isoterma e a curva do módulo de compressão superficial sugere um empacotamento gradual das nanopartículas conforme o filme é comprimido. A isoterma do [Eu(tta)₃(phen)] puro mostrou baixo grau de empacotamento das moléculas do complexo, não apresentando colapso do filme e indicando uma dificuldade na formação do filme de Langmuir. Desta forma, foram preparados filmes mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO variando % em mol de ácido oleico e o filme com 10,0% em mol AO se apresentou mais estável. Filmes mistos [Eu(tta)₃(phen)]:Ag variando % em massa de Ag@AO-OL foram preparados e o filme que apresentou maior intensidade de emissão foi o filme com 10,0% em massa de Ag@AO-OL. A partir do filme misto [Eu(tta)₃(phen)]:AO_10,0% foi investigado o efeito na luminescência provocado pela adição de % em massa de Ag@AO-OL e foi observado que existe uma faixa de concentração ideal de Ag@AO-OL (8,3 a 13,3%), no qual o erro das medidas é menor indicando a formação de filmes estáveis. O filme LB misto [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0% do tipo Z apresentou os maiores fatores de intensificação e a maior eficiência quântica. Comparando os valores de C_R dos filmes nos dois mecanismos de excitação dos quatro tipos de filmes LB preparados observa-se maior intensificação da luminescência quando a excitação é feita em 322 nm (excitação no ligante). Conclui-se que o plasmon de superfície das nanopartículas intensifica o campo eletromagnético da radiação excitante, intensificando a absorção do ligante antena que transfere a energia para o Eu³⁺. A transição ⁵D₀ → ⁷D₂ sofre uma maior intensificação, indicando que a presença da prata influencia mais as transições permitidas pelo mecanismo por dipolo elétrico. Os filmes LB apresentam o mesmo comportamento dos filmes de Langmuir e a intensidade de emissão de uma monocamada depositada em substrato de quartzo, evidencia a potencial aplicação destes filmes em dispositivos ópticos.

Palavras-chave: Filmes de Langmuir, Filmes de Langmuir-Blodgett, Luminescência *in situ*, plasmon de superfície, nanopartículas de prata, intensificação da luminescência

ABSTRACT

Advances in luminescent materials area, point in the direction of the conformation of these materials in two-dimensional systems, to optimize of optical properties for several applications. There are several techniques to prepared thin films, but the Langmuir-Blodgett (LB) technique is the most promising, as they provide good control over the thickness and homogeneity of the monolayers. The association of plasmonic nanoparticles with the two-dimensional conformation of the luminophores is a potential strategy for the luminescence enhancement. This work has as objective to optimize *in situ* photoluminescence spectroscopy (UV-PLS *in situ*) at Langmuir-Blodgett trough parameters, correlate the luminescent properties to 2D molecular organization of the films and investigate the silver nanoparticles effects in luminescent properties when incorporated into [Eu(tta)₃(phen)] Langmuir and LB films. Real-time UV-PLS *in situ* measurements were performed during the preparation of the Langmuir and LB films, in which significant changes in luminescence intensity were observed when phase transitions occur, indicating that Eu³⁺ is a spectroscopic probe of the organization film. Ag@AO-OL nanoparticle synthesize by polyol method were obtained with an average diameter of ~ 10 nm, covered with oleic acid (AO) and oleylamine. The isotherm and the surface compressional modulus suggest a gradual packing of Ag@AO-OL as the film is compressed. The isotherm of pure [Eu(tta)₃(phen)] showed a low degree of packaging without film collapse, indicating a difficulty in Langmuir film organization. In this way, [Eu(tta)₃(phen)]:AO mixed films were prepared using different mol % of oleic acid and the film with 10.0% mol AO were more stable. [Eu(tta)₃(phen)]:Ag mixed films using different mass % of Ag@AO-OL were prepared and the film with the highest emission intensity was the film with 10.0% Ag@AO-OL. From the [Eu(tta)₃phen]:AO_10.0% mixed film, the effect on luminescence caused by the addition of % mass of Ag@AO-OL was investigated, and it was observed that there is an ideal concentration range of Ag@AO-OL (8.3 to 13.3%), in which the measurement error is lower, indicating the formation of stable films. [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10.0% mixed LB film of type Z presented the greatest intensification factors and the highest quantum efficiency. Comparing the C_R values of the films in the two excitation mechanisms of the four types of prepared LB films, a greater luminescence enhancement is observed when the excitation is done at 322 nm (excitation in the ligand). It is concluded that the nanoparticles surface plasmon enhanced the electromagnetic field of the exciting radiation, intensifying the absorption of the antenna ligand that transfers the energy to Eu³⁺. The transition ⁵D₀ → ⁷D₂ undergoes a greater enhancement, indicating that Ag@AO-OL presence influences more the transitions allowed by the electric dipole mechanism. LB films exhibit the same behavior as Langmuir films and the emission intensity of one monolayer deposited on a quartz substrate, demonstrates the potential application of these films in optical devices.

Keyword: Langmuir films, Langmuir-Blodgett films, Luminescence in situ, surface plasmon, silver nanoparticles, luminescence enhancement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Desdobramentos dos níveis espectroscópicos a partir das interações dos orbitais f e d dos lantanídeos..	28
Figura 2: Níveis de energia das configurações $4f^n$ dos íons Ln^{3+} em $Ln^{3+}:LaF_3$	29
Figura 3: Representação esquemática (a) do efeito antena e (b) dos processos envolvidos na transferência de energia (Diagrama de Jablonski modificado).	35
Figura 4: Cuba de Langmuir utilizada no preparo de filmes de Langmuir.....	37
Figura 5: Isoterma $\pi \times A$ e representação esquematizada das fases de superfície de uma monocamada de Langmuir em função do nível de auto-organização das moléculas, com G = fase gasosa, LE = fase líquida expandida, LC = fase líquida compacta, S = fase sólida e C = colapso do filme.....	38
Figura 6: Deposição de Filmes de Langmuir – Blodgett em substratos hidrofílicos (à esquerda) e em substratos hidrofóbicos (à direita).	39
Figura 7: Tipos de filmes (X, Y e Z) obtidos pelo método de Langmuir – Blodgett ...	40
Figura 8: (a) Esquema da ressonância plasmônica de superfície localizada. (b) Bandas de absorção do plasmon de superfície das NPs de Au, Ag e Cu	44
Figura 9: Excitação transversal e longitudinal das oscilações dos dipolos elétricos entre um par de NPs. Dipolos e quadrupolos induzidos pela radiação eletromagnética excitando pequenas ou grandes nanopartículas, e os espectros de extinção baseados na teoria de Mie para NPs esféricas de Au.	45
Figura 10: (a) Distribuição uniforme idealizada em uma rede cúbicas das NPs de Ag com tamanho médio igual a $2a$ e R_0 igual ao raio da cela unitária. (b) Intensificação do gradiente de campo local (c) Diagrama de níveis de energia usados para os cálculos.	48
Figura 11: Métodos de incorporação das nanopartículas nos filmes moleculares: (a) captura das nanopartículas da subfase e (b) a preparação de filmes mistos.	50
Figura 12: Fórmulas químicas estruturais dos surfactantes, β -dicetonas, ligantes e sais de amônio quaternário utilizados.....	54
Figura 13: Fluxograma da preparação dos: (a) complexos aniônicos de fórmula geral $Q[Eu(\beta\text{-dic})_3(L)]$ (b) complexos neutros de fórmula geral $[Eu(\beta\text{-dic})_3(\text{phen})]$	55
Figura 14: Imagens digitais dos complexos precursores, aniônicos e neutros obtidos	57

Figura 15: Sistema de medidas de fotoluminescência <i>in situ</i> dos filmes de Langmuir.	62
Figura 16: Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado.	62
Figura 17: Difratoograma de raios X da amostra Ag@AO-OL.	64
Figura 18: Espectro DR-FTIR para a amostra de Ag@AO-OL.	65
Figura 19: Curva termogravimétrica e DTA da amostra Ag@AO-OL.....	67
Figura 20: Espectro de absorção na região UV-Vis das dispersões da amostra Ag@AO-OL em (a) água e (b) clorofórmio.	68
Figura 21: (a) Isoterma pressão de superfície <i>versus</i> área molecular (b) módulo de compressão superficial dos filmes <i>versus</i> área molecular do filme de Langmuir dos surfactantes ácido oleico e oleilamina.	71
Figura 22: Isoterma pressão de superfície <i>versus</i> área molecular e curva do módulo de compressão superficial dos filmes <i>versus</i> área molecular.	73
Figura 23: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra Ag@AO-OL depositados em pressões de superfície fixadas em $\pi = 0, 10, 15, 20,$ e 30 mN m^{-1}	74
Figura 24: Imagens de MEV-FEG dos filmes LB da amostra Ag@AO-OL com um aumento de (a) 100000 vezes, (b) 200000 vezes e (c) Histograma com a distribuição de tamanho das partículas (d) Taxa de transferência dos filmes LB depositados nas diferentes pressões de superfície.	76
Figura 25: (a) Curvas de histerese da isoterma π -A (b) Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir das NPs Ag@AO-OL.....	77
Figura 26: (a) Espectros de absorção UV-Vis dos filmes LB de Ag@AO-OL de diferentes espessuras depositados em substratos de quartzo. (b) Gráfico da intensidade da banda plasmon de superfície em 475 nm contra o número de monocamadas em filmes LB de Ag@AO-OL em substratos de quartzo..	78
Figura 27: Imagens do comportamento das gotas de água sobre o vidro e sobre os filmes LB de Ag@AO-OL.	80
Figura 28: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir Ag@AO-OL depositados em substratos de (a) vidro e (b) quartzo.	81
Figura 29: Esquema dos dois processos de deposição das nanopartículas em substrato sólido (emersão e imersão).	81
Figura 30: Curvas de TG/DTA dos complexos neutros sintetizados.	84
Figura 31: Espectro FTIR do ligante Hta e dos complexos contendo o ligante tta. .	85

Figura 32: Espectro FTIR do ligante Hbmdm e dos complexos das séries do ligante bmdm.....	86
Figura 33: Espectros de absorção na região do UV-vis dos β -dicetonatos e complexos: (a) tta e complexos da série, (b) bmdm e complexos da série..	87
Figura 34: Espectros de excitação (a - b) e de emissão (c - d) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtidos a 298 K.....	88
Figura 35: Espectros de luminescência (298 K) dos complexos neutros $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3\text{phen}]$: de excitação (a) e (b) monitorando a emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 612 \text{ nm}$ e de emissão (b) e (d) sob diferentes λ_{exc}	89
Figura 36: Espectros de luminescência (77 K) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$	90
Figura 37: Curvas de decaimento da emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (λ_{em} de 612 nm), registradas a 77 K.....	91
Figura 38: Isotermas π -A dos filmes de Langmuir dos complexos neutros.	93
Figura 39: Espectros de emissão, registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir-Blodgett a 298 K com excitação em 322 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.....	94
Figura 40: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação da intensidade de emissão integrada em função da área molecular.....	95
Figura 41: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do complexo puro $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ sobreposta à variação dos parâmetros R_{21} e R_{02} em função da área molecular.....	96
Figura 42: Esquema representativo da medida da luminescência em tempo real <i>in situ</i> na preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$	97
Figura 43: (a) Isoterma $\pi - A$ e (b) Curvas do módulo de compressibilidade $\text{Cs}^{-1} - A$ dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$	98
Figura 44: Espectros de emissão dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$ (x %mol), registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.....	101
Figura 45: Isoterma π -A dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e do parâmetro R_{21} em função da área molecular.....	102
Figura 46: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ (x %mol) à variação do parâmetro R_{02} em função da área molecular.....	103

Figura 47: (a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]/AO com excitação em 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com a % mol de AO.....	105
Figura 48: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de AO, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	105
Figura 49: Esquema da preparação dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:Ag.	107
Figura 50: Espectros de emissão (298 K) do sistema espalhado na interface ar-água, registrados <i>in situ</i> a uma pressão constante de 0 mN m ⁻¹ (antes da compressão do filme).....	108
Figura 51: Variação das intensidades de emissão normalizadas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com o número de nanopartículas espalhadas.....	109
Figura 52: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag em diferentes % massa de Ag@AO-OL.	110
Figura 53: (a) Isoterma π -A e (b) Curvas do módulo de compressibilidade Cs ⁻¹ -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag.	111
Figura 54: Espectros de emissão dos filmes mistos [Eu(tta) ₃ phen]:Ag (x% massa), registrados <i>in situ</i> na cuba de Langmuir a 298 K com excitação em 394 nm, em função da posição das barreiras durante a compressão da monocamada.....	114
Figura 55: Isoterma π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag (x% massa) sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e do parâmetro R ₂₁ em função da área molecular..	115
Figura 56: Isoterma π -A do filme de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:Ag (x %massa) à variação do parâmetro R ₀₂ em função da área molecular.....	116
Figura 57: (a) Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]/Ag com excitação em 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Dentro da Figura: Variação da intensidade de emissão integrada das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com a % massa de Ag@AO-OL.....	118
Figura 58: Curvas de decaimento da emissão dos filmes mistos com diferentes concentrações de Ag@AO-OL, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	118
Figura 59: Espectros de absorção na região do UV-Visível das dispersões de Ag@AO-OL em diferentes concentrações.....	122

Figura 60: Dependência da absorvância das nanopartículas de prata em 322 nm, 394 nm e 426 nm com a concentração de Ag@AO-OL.	122
Figura 61: Espectros de absorção na região do UV-Visível das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	123
Figura 62: Dependência do máximo da banda plasmon das nanopartículas de prata ($\lambda_{\text{máx}} = 418$ nm) com a concentração de Ag@AO-OL.	124
Figura 63: Distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	125
Figura 64: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm das misturas [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL..	127
Figura 65: Variação das intensidades integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da % massa de Ag@AO-OL ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.)	127
Figura 66: Variação das intensidades integradas totais em função da % massa de Ag@AO-OL, separadas por tipos de grupos de agregados($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm.).....	128
Figura 67: Esquema representativo da preparação dos filmes Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	129
Figura 68: Isotermas de π -A dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	130
Figura 69: Espectros de emissão (298 K) dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag registrados <i>in situ</i> ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm) com a posição das barreiras fixas em 100 mm (~ 15 mN m ⁻¹).....	131
Figura 70: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e da razão R_{21} dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com a % massa de Ag@AO-OL.	132
Figura 71: Esquema do mecanismo de desativação da luminescência por multivibrações.	133
Figura 72: MEV-FEG dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL..	135
Figura 73: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{\text{exc}} = 394$ nm dos filmes LB <i>in situ</i> [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.....	136
Figura 74: Variação das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO_10,0% com a % massa de Ag@AO-OL.	137

Figura 75: Razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag em função da % de massa de Ag@AO-OL.	138
Figura 76: Curvas de decaimento da emissão dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag com diferentes concentrações de Ag@AO-OL, registrados com excitação em 394 nm e monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	140
Figura 77: (a) Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 (b) taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	141
Figura 78: Espectro de emissão (298 K) com $\lambda_{exc} = 322$ nm dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10,0% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	142
Figura 79: Variação (a) das intensidades de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (b) das razões das intensidades integradas R_{21} e R_{02} (c) dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 e (d) das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo (A_{rad} e A_{nrad}) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	144
Figura 80: (a) Variação da eficiência quântica (η) (b) diferenças entre os valores de tempo de vida do nível emissor 5D_0 ($\tau_{\lambda_{exc}=322\text{ nm}} - \tau_{\lambda_{exc}=394\text{ nm}}$) em função da % em massa de Ag@AO-OL nos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	145
Figura 81: Imagem digital do filmes de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% durante a medida de UV-PLS <i>in situ</i> com excitação $\lambda = 322$ nm.	146
Figura 82: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	147
Figura 83: Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% sobrepostas à variação dos parâmetros R_{21} em função da área molecular.	148
Figura 84: Imagem digital do filmes LB [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag_10,0% (a) no suporte de deposição da cuba e sob excitação (b) $\lambda = 322$ nm e (c) $\lambda = 394$ nm.....	149
Figura 85: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Y do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm. Dentro as intensidades de emissão integrada dos filmes LB em função do número de camadas depositadas.	150

Figura 86: Espectros de emissão dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.....	151
Figura 87: Intensidades de emissão integrada dos filmes LB multicamadas tipo Z do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% registrados a 298 K com excitação em (a) 322 nm e (b) 394 nm.	151
Figura 88: Imagens obtidas por AFM em uma visão topográfica e tridimensional respectivamente dos filmes LB do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_10,0% do (a) tipo Y e (b) tipo Z.....	152
Figura 89: Esquema representativo da arquitetura supramolecular dos filmes LB comparados.....	153
Figura 90: Espectros de emissão (298 K) dos filmes LB [Eu(tta) ₃ phen]AO, [Eu(tta) ₃ phen]/AgNPs, [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag e AgNPs/[Eu(tta) ₃ phen]:AO quando excitado em (a) $\lambda_{exc} = 322$ nm e (a) $\lambda_{exc} = 394$ nm	155
Figura 91: MEV-FEG dos filmes LB (a) AgNPs, (b) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO e (c) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag e imagens obtidas por AFM dos filmes LB (d) AgNPs, (e) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO e (f) [Eu(tta) ₃ (phen)]:AO:Ag.....	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das transições observadas no espectro de emissão dos íons Eu^{3+}	31
Tabela 2: Reagentes e solventes orgânicos utilizados na síntese e caracterização das nanopartículas e dos complexos obtidos.....	53
Tabela 3: Fórmula, massa molar proposta e rendimento dos complexos sintetizados.	57
Tabela 4: Atribuições das principais bandas de absorção dos espectros de DR-FTIR da amostra Ag@AO-OL	65
Tabela 5: Diâmetro hidrodinâmico e índice de polidispersão das dispersões de Ag@AO-OL	70
Tabela 6: Área por partícula de Ag@AO-OL estimada nas pressões de superfície selecionadas.	75
Tabela 7: Valores de ângulo de contato, o trabalho de adesão e o coeficiente de espalhamento da água sobre as superfícies.	80
Tabela 8: Valores calculados e experimentais de análise elementar de C, H, N e S e de titulação complexométrica de Eu^{3+} nos complexos sintetizados.....	82
Tabela 9: Condutividades molares dos complexos em solução de acetona... ..	83
Tabela 10: Perdas de massa calculada e experimental durante a decomposição térmica dos complexos.....	84
Tabela 11: Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) observados nos espectros na região do IV dos ligantes e dos complexos sintetizados..	86
Tabela 12: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir dos complexos	92
Tabela 13: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{AO}$ de Langmuir e Langmuir-Blodgett de uma monocamada.	98
Tabela 14: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]:\text{AO}$	106
Tabela 15: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	108
Tabela 16: Condições experimentais utilizadas na preparação dos filmes de Langmuir mistos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]:\text{Ag}$	111

Tabela 17: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]:Ag.....	119
Tabela 18: Condições experimentais utilizadas na preparação das misturas utilizadas para o preparo dos filmes mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	121
Tabela 19: Diâmetro hidrodinâmico médio e índice de polidispersão das misturas de [Eu(tta) ₃ phen]:AO_10% com diferentes % massa de Ag@AO-OL.	126
Tabela 20: Taxas de transferência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	134
Tabela 21: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]/Ag. ($\lambda_{exc} = 394$ nm).....	140
Tabela 22: Fator de intensificação (C_R) calculados para os espectros de emissão (298 K) dos filmes LB mistos [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag com uma fonte de excitação de $\lambda = 322$ e 394 nm.....	143
Tabela 23: Valores τ , R_{21} , R_{02} , Ω_2 , Ω_4 , A_{rad} , A_{nrad} e η calculados para os filmes LB de [Eu(tta) ₃ phen]/Ag ($\lambda_{exc} = 322$ nm).....	144
Tabela 24: Taxa de transferências de cada camada depositada na preparação dos filmes LB multicamadas do tipo Y e tipo Z.....	149
Tabela 25: Condições experimentais utilizadas para a preparação dos filmes LB... ..	153
Tabela 26: C_R calculado para as intensidades de emissão integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e o espectro todo sob excitação em 394 nm e 322 nm.	154

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 Luminescência dos íons lantanídios trivalentes	27
2.1.1 <i>Parâmetros de intensidade da luminescência</i>	31
2.1.2 <i>Parâmetros cinéticos da luminescência</i>	33
2.1.3 <i>Efeito antena nos complexos β-dicetonatos de lantanídios</i>	34
2.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	36
2.3 Intensificação da luminescência pelo plasmon de superfície (Surface plasmon enhancement luminescence – SPEL)	43
3 OBJETIVOS	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Síntese das NPs de prata com ácido oleico e oleilamina (Ag@AO-OL)	54
4.2 Síntese dos complexos aniônicos Q[Eu(β-dic)₃(L)] e dos complexos neutros [Eu(β-dic)₃(phen)]	54
4.2.1 <i>Preparo da solução de EuCl₃ 0,1 mol L⁻¹</i>	55
4.2.2 <i>Síntese do complexos precursores [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]</i>	55
4.2.3 <i>Síntese dos complexos aniônicos Q[Eu(β-dic)₃(L)]</i>	56
4.2.4 <i>Síntese do complexo [Eu(β-dic)₃(phen)]</i>	56
4.3 Preparo dos Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett	58
4.4 Técnicas de caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL e dos complexos	59
4.5 Técnicas de caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett .	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 Caracterização das nanopartículas Ag@AO-OL	64
5.2. Caracterização dos Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett (LB) das NPs Ag@AO-OL	70
5.3 Caracterização dos complexos neutros	81
5.3.1 <i>Determinação da estequiometria dos complexos neutros</i>	82
5.3.2 <i>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho</i>	84
5.3.3 <i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis</i>	86
5.3.4 <i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	87

5.3.5 Filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett.....	92
5.4 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:AO	96
5.4.1 Filmes de Langmuir.....	96
5.4.2 Filmes de Langmuir-Blodgett	103
5.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:Ag ..	106
5.5.1 Filmes de Langmuir.....	106
5.5.2 Filmes de Langmuir-Blodgett	116
5.6 Filmes de Langmuir e Langmuir- Blodgett mistos de [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag	120
5.6.1 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoabsorção das misturas utilizadas para preparar os filmes [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	121
5.6.2 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência das misturas utilizadas para preparar os filmes [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	126
5.6.3 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag	129
5.6.4 Efeito da concentração de Ag@AO-OL na fotoluminescência dos filmes de Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag.....	134
5.6.5 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett [Eu(tta) ₃ phen]:AO:Ag_ 10.0%.....	146
5.6.6 Comparação das propriedades luminescentes de filmes LB do sistema misto [Eu(tta) ₃ phen] – Ag@AO-OL preparados com diferentes arquiteturas	152
6 CONCLUSÕES	160
REFERÊNCIAS	163

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas de prata são as nanopartículas metálicas mais versáteis que vem sendo usadas por anos em diversas aplicações nas áreas: eletrônica, fotônica, biológicas, catálise e sensoriamento (VILLANUEVA, LATERNA e VICO, 2019). Essa versatilidade está associada as propriedades únicas dessas nanopartículas como estabilidade química, alta condutividade elétrica e atividade catalítica, efeitos antibacterianos e antifúngicos e a ressonância plasmônica de superfície (SPR). (JEEVANANDAM, SRIKANTH, DIXIT, 2010). Essas propriedades surgem do confinamento quântico e da elevada área superficial das nanopartículas e dependem fortemente do tamanho, forma, monodispersividade e funcionalização da sua superfície.

Auto-organização das nanopartículas de prata em filmes bidimensionais é uma das estratégias utilizadas atualmente para modificação das propriedades eletrônicas e óticas desses materiais. Essas propriedades, são influenciadas por sua auto-organização espacial devido às interações com o ambiente químico. Quando as nanopartículas de prata são organizadas em duas dimensões (2D), a radiação eletromagnética incidente pode induzir um acoplamento plasmônico entre as nanopartículas vizinhas, intensificando o campo elétrico nesta região de interação desses dipolos chamada de “hot spot” (GRASSESCHI, TOMA, 2017). As nanopartículas de Ag são as mais estudadas para a preparação de substratos que podem ser usados para espalhamento Raman intensificado por superfície ou *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS).

Recentemente, estudos realizados sobre a intensificação da luminescência por plasmon de superfície (*Surface Plasmon Enhancement Luminescence* - SPEL) vem sendo realizados. Essa intensificação da luminescência pode ser observada através da organização de sistemas luminescentes sobre a superfície de nanoestruturas metálicas (SOUZA, et.al. 2016 e WANG, et.al. 2008) Dos materiais mais utilizados para essa finalidade destacam-se os compostos de európio(III), pois apresentam níveis de energia populados (5L_6 , 5D_2 e 5D_1) em ressonância com a banda plasmon das nanopartículas de prata esféricas (< 30 nm) (PARAMELLE, et. al. 2014 e AMEDOLA, BAKR, STELLACCI, 2010). Além disso seu principal nível emissor (5D_0) não está em ressonância com a banda plasmon evitando transferências de energia Eu^{3+} - Ag. (CARNEIRO NETO, et.al. 2019).

Os efeitos de intensificação por plasmon de superfície (SERS e SPEL) dependem também da rugosidade da superfície, para a formação dos “hot spots”. Em superfícies lisas a contribuição devida à ressonância eletromagnética é nula e apenas a contribuição química, que depende da interação das moléculas com as nanopartículas, geralmente não é suficiente para que se atinja o limite mínimo de detecção. Desta forma, a organização das nanopartículas de prata em substratos sólidos permite a obtenção de superfícies com uma rugosidade adequada em que a ressonância plasmônica de cada nanopartícula pode ser somada (GRASSESCI, TOMA, 2017).

Portanto, um grande desafio da nanociência, atualmente, é o arranjo dessas nanoestruturas em conformações bidimensionais. Uma das estratégias mais comum para construir nanoestruturas bidimensionais é a organização das nanopartículas em filmes finos. Existem diversas técnicas de preparação de filmes finos, mas a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) é a mais promissora, porque promovem bom controle da espessura e homogeneidade das monocamadas, além de permitir o controle do número de monocamadas depositadas no substrato. Analisando as isotermas de compressão desses filmes pode-se controlar a organização dessas nanopartículas pela pressão de superfície (ARIGA, et.al. 2013). Também é possível aperfeiçoar condições para o controle da densidade de partículas, espaçamento interpartículas e a disposição delas no plano, fatores importantes para os efeitos SERS e SPEL.

Neste contexto, surgem dois fatores importantes que podem favorecer a intensificação da luminescência: a conformação desses compósitos luminescentes em sistemas bidimensionais (filmes finos e organizados) e a distância dos luminóforos às nanopartículas plasmônicas. Desta forma, esse trabalho descreve as propriedades luminescentes de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de complexos β – dicetonados de Eu^{3+} e nanopartículas de prata preparados em diversas conformações bidimensionais.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, as propriedades luminescentes de filmes mistos de [Eu(tta)₃phen] e Ag@AO-OL foram estudadas em função: da conformação bidimensional nos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett e do efeito do plasmon de superfície nos mecanismos de intensificação/supressão da luminescência. A correlação das propriedades luminescentes com o nível de organização dos filmes estudados foram obtidas através do monitoramento da luminescência *in situ* em tempo real durante a preparação dos filmes. A otimização dos parâmetros relacionados às medidas de UV-PLS *in situ* e tempo real durante a preparação dos filmes permitiu entender como a luminescência é influenciada durante a auto-organização dos centros emissores.

Dentre os complexos neutros sintetizados, o [Eu(tta)₃(phen)] foi escolhido por possuir emissão intensa e ser bem caracterizado na literatura, no qual o Eu³⁺ se encontra em um sítio de baixa simetria (C_i ou C₁). A isoterma do [Eu(tta)₃(phen)] puro mostra baixo grau de empacotamento das moléculas dos complexos e não presença de colapso do filme, indicando o baixo grau de anfifilicidade das moléculas. Desta forma, foram preparados filmes mistos do complexo com ácido oleico, [Eu(tta)₃(phen)]:AO, surfactante utilizado para recobrir as nanopartículas Ag@AO-OL.

Nas medidas de UV-PLS *in situ* dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:AO foi possível que as intensidades das transições ⁵D₀ → ⁷F₁ e ⁵D₀ → ⁷F₂ variam de forma semelhante apresentando mudanças significativas na intensidade da luminescência quando ocorre as transições de fases, indicando que o Eu³⁺ é um sensor espectroscópico da organização do filme. No entanto, a variação da intensidade da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ é um bom sensor da organização do filme já que sua intensidade depende somente do aumento da concentração de centros emissores por área. A razão de intensidades R₂₁ não varia para as concentrações 4,0 e 10,0% mol AO, pois o Eu³⁺ já que se encontra em um sítio de baixa simetria. O filme misto com 10,0% mol AO apresentou pequenas variações na elasticidade e na organização durante a compressão do filme sendo mais estáveis e ideais para a deposição em substratos sólidos. Os filmes de Langmuir-Blodgett destes sistemas apresentaram o mesmo perfil espectral que os filmes de Langmuir.

As nanopartículas de prata recobertas com ácido oleico/oleilamina e diâmetro médio ~10,6 nm (Ag@AO-OL) foram obtidas pelo método poliol. Os espectros de absorção da suspensão em clorofórmio das Ag@AO-OL apresentou a banda plasmon

com $\lambda_{\text{máx}} = 425$ nm. A isoterma do filme de Langmuir das Ag@AO-OL tem perfil muito semelhante à isoterma do ácido oleico, com transições de fase tênues e pressão de colapso em 30 mN m^{-1} . O aumento gradual do módulo de compressibilidade sugerindo um empacotamento gradual das nanopartículas conforme o filme é comprimido.

Nas medidas de UV-PLS *in situ* dos filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃(phen)]:Ag foi possível observar comportamento semelhante aos filmes [Eu(tta)₃phen]:AO em relação a variação da intensidade da luminescência com a organização dos centros emissores. Os filmes com 4,0 e 10,0% em massa de Ag@AO-OL apresentam as maiores intensidades de luminescência e os menores erros da medida. Os filmes de Langmuir-Blodgett desses sistemas apresentaram o mesmo perfil espectral que os filmes de Langmuir. O aumento da % em massa de Ag@AO-OL não tem grande efeito sobre o tempo de vida do Eu³⁺ nos filmes LB de [Eu(tta)₃phen]:Ag. Os filmes que apresentam maiores intensidades de emissão foram os filmes mistos com 10,0% massa de Ag@AO-OL, além de apresentarem melhor estabilidade para a deposição em substratos sólidos.

A partir do filme misto [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0% foi investigado o efeito na luminescência provocado em função da % em massa de Ag@AO-OL. Os espectros de absorção no UV-Vis das misturas utilizadas para a preparação dos filmes mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag evidenciaram interações das moléculas do complexo com as nanopartículas de prata. Uma relação entre a intensificação da luminescência com o diâmetro hidrodinâmico dos agregados de partículas presentes nas misturas foi observada, na qual a presença de agregados contribuem para a intensificação da luminescência devido a formação de *hot spots*, regiões onde a intensificação do campo eletromagnético é máximo. No entanto, os agregados de tamanho maiores que o comprimento de onda da radiação emitida espalham a mesma diminuindo a intensidade registrada pelo fluorímetro.

Para os filmes de Langmuir mistos [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag é observado que existe uma faixa de concentração ideal de Ag@AO-OL (8,3 a 13,3%), na qual o erro das medidas é menor, indicando a formação de filmes estáveis. O filme LB misto [Eu(tta)₃phen]:AO:Ag_10,0% apresentou o maior fator de intensificação (C_R) e a maior eficiência quântica. A preparação de filmes LB pelo método de deposição do tipo Z se mostrou mais eficaz para este sistema misto.

Comparando a luminescência dos quatro tipos de filmes LB através do fator C_R : [Eu(tta)₃phen]:AO_10,0%, [Eu(tta)₃phen]:Ag_10,0%, [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0%. e

AgNPs/[Eu(tta)₃(phen)]:AO, todos os filmes apresentam intensificação da luminescência na presença de prata, quando excitado no Eu³⁺ ou no ligante. Quando a excitação é feita no ligante, pode-se inferir que o plasmon de superfície das nanopartículas intensifica o campo eletromagnético da radiação excitante, aumentando a absorção do ligante antena que transfere a energia para o Eu³⁺. O filme [Eu(tta)₃(phen)]:AO:Ag_10,0% o que apresenta os maiores fatores de intensificação provavelmente por os aglomerados do complexo estarem dispostos entre as nanopartículas (“*hot spots*”). O filme AgNPs/[Eu(tta)₃(phen)]:AO apresentou o menor valor de C_R devido ao número elevado de nanopartículas que favorece a competição da absorção entre as nanopartículas e as moléculas do complexo.

Nos dois mecanismos de excitação investigados a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta maior intensificação, indicando que a presença da prata influencia mais as transições permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico do que as permitidas pelo mecanismo de dipolo magnético evidenciando o efeito do plasmon das nanopartículas de prata na luminescência. Os valores maiores de C_{R(R21)} quando os filmes foram excitados em 394 nm, mostram que o efeito do plasmon é mais eficaz nas transições de dipolo elétrico quando a excitação é feita no comprimento de onda em ressonância com a banda plasmon.

Desta forma o efeito das nanopartículas de Ag na luminescência dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de [Eu(tta)₃phen] é um balanço entre alguns fatores que podem favorecer a intensificação ou supressão da luminescência. A intensificação da luminescência depende da intensificação do campo local ao redor das nanopartículas e dos processos de decaimento não radiativos entre os níveis 4f. A supressão da luminescência pode ser favorecida pela competição da absorção da radiação incidente e a transferência de energia do Eu(III) para as nanopartículas.

Portanto, foi possível obter filmes de Langmuir e LB dos complexos [Eu(tta)₃phen] e a organização dessas moléculas na monocamada influenciam as propriedades luminescentes. A incorporação das nanopartículas de prata nestes filmes leva a significativa intensificação da luminescência desses complexos que depende intrinsecamente da quantidade de Ag@AO-OL incorporada. Os filmes LB apresentam o mesmo comportamento que os filmes de Langmuir e a intensidade de emissão de uma monocamada depositada em substrato de quartzo, evidencia a potencial aplicação destes filmes em dispositivos ópticos.

REFERÊNCIAS

ADATI, R.D.; LIMA, S.A.M.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR, M. Langmuir-Blodgett films incorporating an ionic europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**. v.488, n.2, p.595-598, 2009.

ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. 169 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

ADATI, R.D. et.al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New Journal of Chemistry**. v.36, n.10, p.1909-2148, 2012

ADATI, R. D. et.al. The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis Gd^{III} and Eu^{III} Complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.30, n. 8, 1707-1716, 2019.

AMENDOLA, V.; BAKR, O. M.; STELLACCI, F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. **Plasmonics**. v.5, n. 1, p.85-97, 2010.

AMOS, R. M.; BARNES, W. L. Modification of spontaneous emission lifetimes in the presence of corrugated metallic surfaces. **Physical Review B**, v.59, n. 11, p. 7708-7714, 1999.

ARMELAO, L.; et.al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v.254, n. 5-6, p.487-505, 2010.

ARAÚJO, A. A. S. et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetone and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 88, n. 1, p. 87-93, Jan. 2002.

ARIGA, K.; et.al. 25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science. **Advanced Materials**, v. 25, n. 45, p. 6477-6512, 2013.

BARNES, G.; GENTLE, I. Interfacial science: an introduction. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2011. 352 p.

BELLAMY, L. J. The infrared spectra of complex molecules. 3rd ed. London: Chapman and Hall, 1975. 299 p.

BHUI, D. K. et al. Synthesis and UV-Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution. **Journal of Molecular Liquids**, n. 145, p. 33-37, 2009.

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

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

BORGES, J.; et.al. Preparation and characterization of DNA films using oleylamine modified Au surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.358, p.626-634, 2011.

BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. v. 7, Chap. 1, p. 1-45.

CAGNIN, F. 2014. 177 f. Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob excitação UV e raios X. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

CARNALL, W.T.; et. al. A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF₃. **Journal Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, Apr. 1989

CARNEIRO NETO, A. N.; SANTOS, M.A.C.; MALTA, O.L.; REISFELD, R. 2 - Effects of Spherical Metallic Nanoparticle Plasmon on 4f-4f Luminescence: A Theoretical Approach. In: Nanophononics, **Metal Nanostructures for Photonics**, Elsevier, 2019, p. 19-36.

CHEN, M. et al. Conversion of the surface property of oleic acid stabilized silver nanoparticles from hydrophobic to hydrophilic based on host-guest binding interaction. **Langmuir**, v. 24, n. 7, p. 3471-3478, 2008.

COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: _____. **Lanthanide and actinide chemistry**. 2nd ed. Hoboken: Wiley, 2006. Cap. 2, p. 9-22.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

DREXHAGE, K.H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. **Journal of Luminescence**, v.1-2, p.693-701, 1970.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 35, n. 10, p. 772-775, Apr. 2014.

FANG, X. et. al. Origin of luminescence enhancement and quenching of europium complex in solution phase containing Ag nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v.131, p.054506, 2009.

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, n. 3, p. 502-510, 2005.

FERREIRA, R. A. S. et al. Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the 5D_0 Eu^{III} emission case. **Chemistry: a European Journal**, Weinheim, v. 18, n. 38, p. 12130-12139, Sept. 2012.

GAUTAM, A.; SINGH, G. P.; RAM, S. A simple polyol synthesis of silver metal nanopowder of uniform particles. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 1, p. 5-10, 2007.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v.7, n.1, p.81-122, 1971.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 4797-4862, 2007.

GRASSESCHI, D.; TOMA, H. E. The SERS effect in coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v.333, p.108-131, 2017.

GUZMÁN, M. G.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. **International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 3, p. 104-111, 2009.

HARRIS, R. A.; SHUMBULA, P. M.; VAN DER WALT, H. Analysis of the Interaction of Surfactants Oleic Acid and Oleylamine with Iron Oxide Nanoparticles through Molecular Mechanics Modeling. **Langmuir**, v.31, p. 3934-3943, 2015

JEEVANANDAM, P.; SRIKANTH, C.K.; DIXIT, S. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles and their self-assembly through simple thermal decomposition approach. **Materials Chemistry and Physics**, v.122, p.402-407, 2010.

KANICKY, J.R.; SHAH, D.O. Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.256, p. 201-207, 2002.

KAUR, G.; et.al. Plasmon-enhanced luminescence of Sm complex using silver nanoparticles in Polyvinyl Alcohol. **Journal of Luminescence**, v.132, p.1683-1687, 2012.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2357-2368, 2002.

KLOKKENBURG, M.; HILHORST, J.; ERNE, B. H. Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 243-248, 2007.

KUILA, B. K.; GARAI, A.; NANDI, A. K. Synthesis, Optical, and Electrical Characterization of Organically Soluble Silver Nanoparticles and Their Poly(3-hexylthiophene) Nanocomposites: Enhanced Luminescence Property in the Nanocomposite Thin Films. **Chemical Materials**, v. 19, p. 5443-5452, 2007.

LIU, C.; et.al. Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.20, p.6121-6123, 2004.

LU, Y.; LIU, G.L.; LEE, L.P. High-Density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman Scattering substrate. **Nano Letters**, v.5, n.1, p.5-9, 2005

LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.

MALTA, O. L.; et.al. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, p. 261-272, 1985.

MALTA, O. L. et.al. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetone})_2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255-268, 1997.

MAO-LIN, H.; et.al. Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex $[\text{Eu}(\text{III})(\text{TTA})_3(\text{phen})]$. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 17, n.6, p. 637-643, 1999

MEDEIROS, C. L.; SERRA, O. A.; ZANIQUELLI, M. E. D. Europium dihexadecyl phosphate Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, v. 248, p. 115-117, 1994.

MELBY, L. R.; et.al. Synthesis and Fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 23, p. 5117-5125, 1964

MELDRUM, F.C.; KOTOV, N.A.; FENDLER, J.H.; Mono- and multiparticulate Langmuir-Blodgett films prepared from surfactant-stabilized silver particles; **Materials Science and Engineering: C**; v.3, p.149-152, 1995.

MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1465-1476, 2013.

NABIKA, H.; DEKI, S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 35, p. 9161-9164, 2003.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1997. 384 p.

OLIVEIRA, H.H.S.; **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em**

filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett. 2016. 182 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

PARAMELLE, D.; et.al. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. **Analyst**, v.139, p.4855-4861, 2014.

PAVIA, D. L.; et.al. Introduction to spectroscopy. 5 ed. South Melbourne: Thomson Learning, 2015. 680 p.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).** 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PEIRIS, S.; McMURTRIE, J.; ZHU, H. Y. Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 320-338, 2016.

PETTY, M. C. Langmuir-Blodgett films: an introduction. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 256 p.

QIAN, D. J.; et.al. Emission Behavior of Lanthanoid Complexes in Monolayer Assemblies. **Langmuir**, v.11, p.4491-4494, 1995.

QIAN, D. J.; et.al. Monolayers of Europium Complexes with Different Long Chains and β -Diketonate Ligands and Their Emission Properties in Langmuir-Blodgett Films. **Langmuir**, v.13, p.5925-5932, 1997.

RAY, K.; BADUGU, R.; LAKOWICZ, J. R. Distance-Dependent Metal-Enhanced Fluorescence from Langmuir Blodgett Monolayers of Alkyl-NBD Derivatives on Silver Island Films. **Langmuir**, v. 22, p.8374-8378, 2006.

SÁ, G. F. et.al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1/2, p. 201-228, Feb. 1993.

SANFELICE, R.C.; GONÇALVES, V.C.; BALOGH, D.T.; Langmuir and Langmuir-Schaefer Films of Poly(3-hexylthiophene) with gold nanoparticles and gold nanoparticles capped with 1 – octadecanethiol, **Journal of Physical Chemistry C**, n.118, p.12944-12951, 2014.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. Spectra lux software: Rename v. 2.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos, 2005. 1 CD-ROM.

SANTOS, M. A. C.; MALTA, O. L.; REISFELD, R. Modeling the influence of silver nanoparticles on the f-f luminescence of the EuEDTA complex in the polyvinylpyrrolidone polymer. **Journal of Luminescence**, v.170, p. 271-274, 2016.

SATERLIE, M. S.; et.al. Surfactant Effects on Dispersion Characteristics of Copper-Based Nanofluids: A Dynamic Light Scattering Study. **Chemistry Materials**, v.24, p.3299-3306.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. Basic principles of fluorescence spectroscopy. In:_____. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. Chap. 1, p. 1-30.

SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. 306 p.

SHON, Y. S.; CUTLER, E. Aqueous synthesis of alkanethiolate-protected Ag nanoparticles using bunte salts. **Langmuir**, v. 20, n. 26, p. 6626-6630, 2004.

SHUKLA, N. et al. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, n. 1/2, p. 178-184, 2003.

SILVA JÚNIOR, F.A.; OLIVEIRA, H.H.S.; **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2011. 166 f. Dissertação de Mestrado – UFPB/CCEN, João Pessoa, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. et. al Spectrometric identification of organic compounds. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. 550 p.

SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O.A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, n.12, p. 2471-2495, 2015

SOUZA, E.R.; et.al. Photophysical studies of highly luminescent europium(III) and terbium(III) complexes functionalized with amino and mercapto groups. **Journal of Luminescence**, v. 170, p.520-527, 2016.

SUN, Y.; ZHENG, Z.; YAN, Q. et.al. Effects of Ag colloidal nanoparticles on luminescent properties of Eu(III) β -diketone. **Materials Letters**, v. 60, n. 21-22, p. 2756-2758, 2006.

SWAMI, A. et al. One-step synthesis of ordered two-dimensional assemblies of silver nanoparticles by the spontaneous reduction of silver ions by pentadecylphenol Langmuir monolayers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19269-19275, 2004.

UEKAWA, M. et.al. Synthesis and properties of europium complexes with beta-diketone ligands for organic electroluminescent devices. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, p. 2253-2258, 1998.

VILLANUEVA, M.E.; LATERNA, A.E.; VICO, R.V. Hydrophobic silver nanoparticles interacting with phospholipids and stratum corneum mimic membranes in Langmuir monolayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.543, p. 247-255, 2019.

WALES, D.J.; KITCHEN, J.A. Surface-based molecular self-assembly: Langmuir-Blodgett films of amphiphilic Ln(III) complexes. **Chemistry Central Journal**, v. 10:72, p.1-8, 2016

WANG, L.; et. al. Plasmon-Enhanced Blue Up Conversion Luminescence by Indium Nanocrystals. **Advanced Functional Materials**, v. 29, p. 1901242, 2019.

WANG, Y.; et.al. Enhanced luminescence from lanthanide complex by silver nanoparticles. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p.3582-3584, 2008

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214-217, Dec. 1942.

WU, S.; et.al. Effects of synergetic ligands on structure and fluorescence properties of Langmuir and Langmuir–Blodgett films containing $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{nL}$. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 188, p.218-225, 2007.

XIANG, X. M.; et.al. Fabrication of europium complexes with 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6', 2''-terpyridine and 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl at the air–water interface and their emission properties in Langmuir–Blodgett films. **Colloids and Surfaces A**, v. 273, p. 29-34, 2006.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, p.2611-2617, 2006.

ZHANG, R. J.; YANG, K. Z. Monolayer aggregation of a series of atypical amphiphilic β -diketone rare earth complexes at air/liquid interface. **Colloids and Surfaces A**, v. 178, p. 177-186, 2001.

ZHAO, W.; et. al. Surface plasmon-enhanced luminescence of $\text{NaYFPO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor by Ag nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 125, p. 182 (1-5), 2019.