

NATÁLIA MARIA NUNES DE MEDEIROS

**ESTUDO IN SITU DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE COMPLEXOS DE
EURÓPIO(III) COM O LIGANTE TENOILTRIFLUOROACETONA CONFORMADOS
EM FILMES DE LANGMUIR e DE LANGMUIR-BLODGETT**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de
Araraquara, como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Co-orientador: Prof. Dr. Miguel Jafellici Júnior

**ARARAQUARA
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

M488p Medeiros, Natália Maria Nunes de
Estudo in situ das propriedades luminescentes de complexos de európio(III) com o ligante tenoiltrifluoroacetona conformados em filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett
/ Natália Maria Nunes de Medeiros. –Araraquara : [s.n.], 2021
79 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Marian Rosaly Davolos
Coorientador: Miguel Jafellici Júnior

1. Filmes finos. 2. Luminescência. 3. Európio. 4. Compostos de coordenação. 5. Ácidos graxos. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Estudo in situ das propriedades luminescentes de complexos de európio(III) com o ligante tenoiltrifluoroacetona conformados em filmes de Langmuir e de Langmuir-Blodgett.

AUTORA: NATÁLIA MARIA NUNES DE MEDEIROS

ORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORIENTADOR: MIGUEL JAFELICCI JUNIOR

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra 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.^a Dr.^a MARYSTELA FERREIRA (Participação Virtual) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)



Profa. Dra. RENATA DANIELLE ADATI (Participação Virtual)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia / Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Araraquara, 06 de julho de 2021

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 25/12/1986

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ourinhos-SP

Filiação:

Pai: João Batista de Medeiros Júnior

Mãe: Adriana Maria Veiga Nunes

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2009 – 2016 Graduação em Bacharelado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Campus Florianópolis.

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Monitoria

Monitora da disciplina de Química Geral da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química Geral, sob a supervisão do Prof. Dr. Santiago Francisco Yunes. Período 07/2009 – 03/2011.

Monitora da disciplina de Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química Inorgânica, sob a supervisão do Prof. Dr. Augusto Suzin Cecatto. Período 03/2011 – 03/2012.

Monitora da disciplina de Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química Inorgânica, sob a supervisão do Prof. Dr. José Roberto Bertolino. Período 07/2015 – 12/2015.

Estágio docência

Estágio na disciplina de Química Inorgânica do curso de Engenharia Química da UNESP – Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica sob supervisão da Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos. Período 06/2018 – 12/2018.

PARTICIPAÇÃO DE EVENTO CIENTÍFICO NO PERÍODO (2017-2020)

XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC) | VIII Brazilian Meeting on Rare Earths (TR-2018), (24/09/2018 a 28/09/2018), Fortaleza, CE, BRASIL, Poster: In situ luminescence in 2D systems: probing the influence of TR complex/surfactant ratio in interfaces and surfaces films.

DEDICATÓRIA

Dedido este trabalho à memória dos meus pais, Adriana e Nuno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me ajuda diariamente na superação de meus obstáculos.

À professora Marian, minha orientadora, que sempre disponibilizou seu tempo para discutir e sanar minhas dúvidas, com paciência e dedicação de uma amiga.

Aos professores presentes nas bancas do Exame Geral de Qualificação, Profa. Dra Ana Maria Pires e Prof. Dr. Higor Henrique de Souza Oliveira e desta dissertação de mestrado, Profa. Dra. Renata Danielle Adati e Profa. Dra. Marystela Ferreira.

Aos integrantes do Grupo de Materiais Luminescentes, pelo convívio e parceria durante o desenvolvimento deste trabalho, em especial para o Douglas Ricardo de Assis, pelo auxílio ao trabalho.

Aos meus amigos Bruno e Gabriel, pelo convívio repleto de discussões científicas e argumentações de diferentes naturezas.

Ao meu grande amigo Lucas, pelo apoio e amizade eterna.

Ao Instituto de Química da Unesp, Campus de Araraquara, incluindo aqui todos os professores, técnicos e funcionários.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil – CAPES, pelo apoio financeiro – código de financiamento 001.

RESUMO

As propriedades luminescentes de complexos do íon európio(III) com o ligante betadicetonato, tenoiltrifluoroacetato (tta)⁻, são largamente reportadas na literatura devido as altas estabilidade e intensidade de emissão. Aplicações de complexos luminescentes envolvem principalmente a construção de dispositivos ópticos, tais como, lasers, OLEDs e amplificadores, e o desenvolvimento de sensores. Além disso, atualmente há uma busca de sistemas bidimensionais organizados, como é o caso de filmes finos obtidos pela técnica Langmuir-Blodgett, visto que possuem potencial aplicação em nanotecnologia. Este trabalho descreve a síntese e caracterização dos complexos $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ e $[Eu(tta)_3(phen)]$, e o estudo de suas propriedades luminescentes *in situ*, quando estão sendo conformados em filmes de Langmuir, utilizando espectroscopia de fotoluminescência na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*). O espectro de emissão do íon európio(III) foi utilizado como uma sonda analítico-estrutural, que forneceu informações acerca das mudanças de microsimetria ao redor do íon durante os estágios de formação dos filmes. Foram avaliadas as relações entre a concentração de centros emissores, medidas pela intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, em função da área molecular dos filmes, bem como as mudanças de simetria ao redor do íon lantanídeo, avaliadas pela razão de intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, (R_{21}). Os resultados obtidos indicam que o filme de Langmuir misto contendo o complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$ e o surfactante ácido oleico (AO), $AO:[Eu(tta)_3(phen)]$, apresentam aumento de intensidade de emissão gradual e sensível às mudanças de fases avaliadas na isoterma, indicando a organização a longo alcance deste sistema. No filme misto com ácido esteárico (AE), $AE:[Eu(tta)_3(phen)]$, as medidas de intensidade de emissão não tiveram relação com as mudanças de fase, indicando que o filme não apresenta organização entre os componentes. O filme de Langmuir do sal complexo $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ apresenta um espectro de emissão característico do íon európio(III) mas com baixas intensidade e relação sinal/ruído, dificultando os cálculos dos parâmetros de luminescência. A partir dos resultados obtidos dos filmes de Langmuir, foram selecionados os melhores sistemas para a transferência dos filmes para substratos, pela técnica de deposição de Langmuir-Blodgett (LB). Os filmes do tipo Z, preparados pela emersão do substrato sólido na interface, apresentaram melhores resultados para os sistemas mistos. O filme do tipo Z do sistema misto $AO:[Eu(tta)_3(phen)]$ apresenta a melhor correlação linear entre o número de camadas depositadas e a intensidade de luminescência, enquanto que o filme $AE:[Eu(tta)_3(phen)]$, as intensidades de emissão não tem uma relação direta com o aumento das camadas, indicando que o ácido oleico é o surfactante mais adequado para a preparação de filmes mistos com o complexo $[Eu(tta)_3(phen)]$.

Pavavras-chave: filmes de Langmuir; filmes de Langmuir-Blodgett; filmes moleculares auto-organizados; luminescência *in situ*; complexos betadicetonatos de európio(III).

ABSTRACT

The luminescent properties of complexes of the europium(III) ion with the beta-diketonate ligand, tenoyltrifluoroacetate (tta)-, are widely reported in the literature due to their high stability and emission intensity. Applications of luminescent complexes mainly involve the construction of optical devices such as lasers, OLEDs and amplifiers, and the development of sensors. Furthermore, there is currently a search for organized two-dimensional systems, such as thin films obtained by the Langmuir-Blodgett technique, as they have potential application in nanotechnology. This work describes the synthesis and characterization of the complexes $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ and $[Eu(tta)_3(phen)]$, and the study of their luminescent properties in situ, when they are being formed in Langmuir films, using photoluminescence spectroscopy in the Langmuir-Blodgett vat (UV-PLS in situ). The europium(III) ion emission spectrum was used as an analytical-structural probe, which provided information about microsymmetry changes around the ion during the film formation stages. The relationships between the concentration of emitting centers were evaluated, measured by the integrated emission intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition, as a function of the molecular area of the films, as well as the symmetry changes around the lanthanide ion, evaluated by the ratio of transition intensities $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, (R_{21}). The results obtained indicate that the mixed Langmuir film containing the complex $[Eu(tta)_3(phen)]$ and the oleic acid (OA) surfactant, OA:[$Eu(tta)_3(phen)$], present increased intensity of gradual emission sensitive to phase changes evaluated in the isotherm, indicating the long range organization of this system. In the mixed film with stearic acid (EA), EA:[$Eu(tta)_3(phen)$], the emission intensity measurements were not related to the phase changes, indicating that the film does not present organization between the components. The Langmuir film of the complex salt $[(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2N][Eu(tta)_4]$ presents a characteristic emission spectrum of the europium(III) ion but with low intensity and signal-to-noise ratio, making calculations difficult. luminescence parameters. From the results obtained from the Langmuir films, the best systems for transferring the films to substrates were selected, using the Langmuir-Blodgett (LB) deposition technique. The Z-type films, prepared by the emergence of solid substrate at the interface, showed better results for the mixed systems. The Z-type film of the OA:[$Eu(tta)_3(phen)$] mixed system presents the best linear correlation between the number of deposited layers and the luminescence intensity, while the EA:[$Eu(tta)_3(phen)$], the emission intensities do not have a direct relationship with the increase of the layers, indicating that oleic acid is the most suitable surfactant for the preparation of mixed films with the complex $[Eu(tta)_3(phen)]$.

Keywords: Langmuir films; Langmuir-Blodgett films; self-organized molecular films; in situ luminescence; europium(III) beta-diketonate complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desdobramentos dos níveis espectroscópicos do íon Eu(III)	14
Figura 2 - Diagrama de Jablonski modificado, ilustrando o efeito antena.....	16
Figura 3 - Complexos de európio com o ligante Htta (tenoiltrifluoroacetona).....	17
Figura 4 - Isoterma ($\pi \times A$) do surfactante ácido esteárico e ilustração dos estágios de formação do filme de Langmuir.....	19
Figura 5 - Imagem de uma cuba de Langmuir-Blodgett modelo com a indicação de seus principais componentes.....	20
Figura 6 - Deposições de Langmuir-Blodgett com orientações X, Y e Z.....	21
Figura 7 - Fluxogramas das sínteses dos complexos [Eu(tta) ₃ (phen)] e [DDDA][Eu(tta) ₄].....	27
Figura 8 - Sistema para medidas de fotoluminescência <i>in situ</i> (UV-PLS <i>in situ</i>) na cuba de Langmuir.....	33
Figura 9 - Curvas termogravimétricas TG/DTA dos sólidos [Eu(tta) ₃ phen] (a) e [DDDA][Eu(tta) ₄] (b).....	34
Figura 10 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sólidos [DDDA][Eu(tta) ₄] (a), [Eu(tta) ₃ (phen)] (b) e Na(tta) (c), na região entre 4000-400 cm ⁻¹	36
Figura 11 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sólidos [DDDA][Eu(tta) ₄](a),[Eu(tta) ₃ (phen)](b) e Na(tta)(c), na região entre 2000-400 cm ⁻¹	37
Figura 12 - Espectros de absorção eletrônica na região do Uv-Vis de soluções dos ligantes Htta, 1,10-phen e dos complexos [Eu(tta) ₃ (phen)] e [DDDA][Eu(tta) ₄] registrados na região entre 230 e 450 nm	38
Figura 13 - Espectros de excitação dos complexos [Eu(tta) ₃ (phen)] e [DDDA][Eu(tta) ₄] na região entre 230 e 575 nm, e ampliado entre 430 e 575 nm, ($\lambda_{em.} = 612$ nm).	39
Figura 14 - Espectros de emissão dos complexos [Eu(tta) ₃ (phen)] e [DDDA][Eu(tta) ₄] na região entre 550 e 750 nm, ($\lambda_{ex.} = 394$ nm).....	40
Figura 15 - Fórmulas estruturais e áreas moleculares estimadas no vácuo, no estado de menor energia, dos surfactantes ácido oleico (a) ácido esteárico (b), e do complexo [Eu(tta) ₃ (phen)](c).....	42

Figura 16 - Isotermas (π -A) dos surfactantes ácido esteárico (AE) e ácido oleico (AO).....	44
Figura 17 - Ilustração das moléculas no momento de colapso dos filmes dos surfactantes ácido esteárico (à esquerda) e ácido oleico (à direita).....	45
Figura 18 - Isoterma do complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] puro (a). Espectros de emissão do complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] coletados <i>in situ</i> durante o fechamento das barreiras ($\lambda_{exc.} = 325$) (b).....	46
Figura 19 – Espectro de emissão da subfase aquosa saturada com Htta, phen e [Eu(tta) ₃ (phen)] ($\lambda_{exc.} = 325$).....	46
Figura 20 - Isotermas (π -A) do surfactante ácido esteárico (AE) e suas misturas com o complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] (a). Espectros de emissão dos filmes mistos complexo/surfactante, com 30, 40 e 50 μ L de solução de complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] (b).....	47
Figura 21 - Isotermas (π -A) do surfactante ácido oleico (AO) e suas misturas com o complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] (a). Espectros de emissão dos filmes mistos complexo/surfactante, com 30, 40 e 50 μ L de solução de complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] (b).....	49
Figura 22 - Ilustrações de possíveis arranjos dos componentes dos filmes de Langmuir mistos AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] (a), (b) e AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] (c), (d).....	51
Figura 23 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir de ácido oleico (a), $\pi = 15$ mN.m ⁻¹ , e ácido esteárico (b), $\pi = 17$ mN.m ⁻¹	52
Figura 24 - Ilustração da reorganização das moléculas de ácido oleico na interface.....	53
Figura 25 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta) ₃ (phen)], $\pi = 17$ mN.m ⁻¹ (a) e AO:[Eu(tta) ₃ (phen)], $\pi = 15$ mN.m ⁻¹ (b).....	53
Figura 26 - Curvas de histerese (a) e espectros de emissão (b) correspondentes a cada ciclo de histerese dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1.....	54
Figura 27 - Curvas de histerese (a) e espectros de emissão (b) correspondentes à cada ciclo de histerese dos filmes de Langmuir mistos AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1.....	55
Figura 28 - Espectros de emissão coletados <i>in situ</i> dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 (a) e AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 (b), ($\lambda_{ex.} = 325$ nm).....	57
Figura 29 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ em função da área molecular.....	57

Figura 30 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 sobrepostas à variação do parâmetro R_{21} em função da área molecular.....	58
Figura 31 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, em função da área molecular.....	59
Figura 32 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes mistos AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 sobrepostas à variação do parâmetro R_{21} em função da área por molécula.....	60
Figura 33 - Espectros de emissão de filmes de Langmuir (a) e do complexo [Eu(tta) ₃ (phen)] em diferentes conformações (b).....	61
Figura 34 - Fórmulas estruturais do sal complexo [DDDA][Eu(tta) ₄].....	62
Figura 35 - Isotermas (π -A) do surfactante brometo de didodecildimetilamônio (DDDAbr) e do sal complexo [DDDA][Eu(tta) ₄].....	63
Figura 36 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir do surfactante [DDDA] ⁺ (a), $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, e do sal complexo [DDDA][Eu(tta) ₄] (b), $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$	64
Figura 37 - Curvas de histerese do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta) ₄].....	65
Figura 38 - Espectros de emissão <i>in situ</i> do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta) ₄] ($\lambda_{\text{exc.}} = 325$).....	67
Figura 39 - Ilustração de um possível arranjo do filme de Langmuir do sal complexo [DDDA][Eu(tta) ₄].....	68
Figura 40 - Espectros de emissão de filmes LB tipo Y: AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 (a) e AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] 1:1 (b) em função do número de camadas depositadas.....	69
Figura 41 - Espectros de emissão com excitação em 325 nm de filmes LB tipo Z: AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] (a) e AE:[Eu(tta) ₃ (phen)] (b), em função do número de camadas depositadas.....	71
Figura 42 - Intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no filme LB AO:[Eu(tta) ₃ (phen)] do tipo Z, em função do número de camadas depositadas.....	72
Figura 43 - Imagens da topografia da superfície dos filmes LB foram obtidas com Microscopia de Força Atômica (AFM), no modo “tapping” e ponteira de silício (Budget sensors Tap 300Al-G).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu(III).....	15
Tabela 2 - Valores de massas dos reagentes e complexos em 10 mL de clorofórmio.....	30
Tabela 3 - Valores dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes LB tipo Y.....	31
Tabela 4 - Valores dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes LB tipo Z.....	31
Tabela 5 - Valores de massa calculada/experimental das técnicas termogravimétrica e complexométrica.....	35
Tabela 6 - Atribuições dos modos vibracionais (cm^{-1}) dos sólidos Na(tta), $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	37
Tabela 7 - Regiões das transições para os complexos β -dicetonatos de Eu(III).....	41
Tabela 8 - Volumes de solução de $\text{AE}:[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ misturados em 50 μL de solução de AE.....	48
Tabela 9 - Valores da taxa de transferência dos filmes mistos AO/AE: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ 1:1 do tipo Y.....	68
Tabela 10 - Valores da taxa de transferência dos filmes mistos AO/AE: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ 1:1 do tipo Z.....	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Luminescência de íons lantanídeos trivalentes, Ln(III)	14
1.2	Preparação de filmes pela técnica de Langmuir-Blodgett	18
2	ESTADO DA ARTE	22
3	OBJETIVOS	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1	Principais reagentes	27
4.2	Síntese dos complexos β -dicetonatos de európio(III)	27
4.2.1	Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$	28
4.2.2	Síntese do complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{CH}_3)_2][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	28
4.3	Caracterização dos complexos β -dicetonatos de európio(III)	28
4.4	Preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	29
4.4.1	Preparação da subfase saturada	29
4.4.2	Hidrofilização dos substratos	30
4.4.3	Parâmetros de deposição dos filmes LB	31
4.5	Caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)	32
4.5.1	Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta in situ na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS in situ)	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Caracterização dos complexos β -dicetonatos de európio(III)	34
5.1.1	Análise Térmica (TGA/DTA)	34
5.1.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	35
5.1.3	Espectroscopia de Absorção Eletrônica na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS)	37
5.1.4	Espectroscopia de Fotoluminescência com excitação no ultravioleta (UV-PLS)	38
5.2	Estudo e caracterização de filmes de Langmuir	41
5.2.1	Filmes de Langmuir mistos AO: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e AE: $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$	42
5.2.2	Estabilidade dos filmes de Langmuir mistos	51
5.2.3	Reversibilidade dos filmes de Langmuir mistos	53
5.2.4	Parâmetros de luminescência dos filmes de Langmuir mistos	55
5.2.5	Filmes de Langmuir do sal complexo $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	62
5.2.6	Estabilidade do filmes de Langmuir $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	63
5.2.7	Reversibilidade do filme de Langmuir $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	64
5.2.8	Luminescência do filme de Langmuir $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$	65
5.3	Estudo e caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett	67
5.3.1	Medidas de Luminescência in situ e taxas de transferência	68
5.3.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	72
6	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS	77

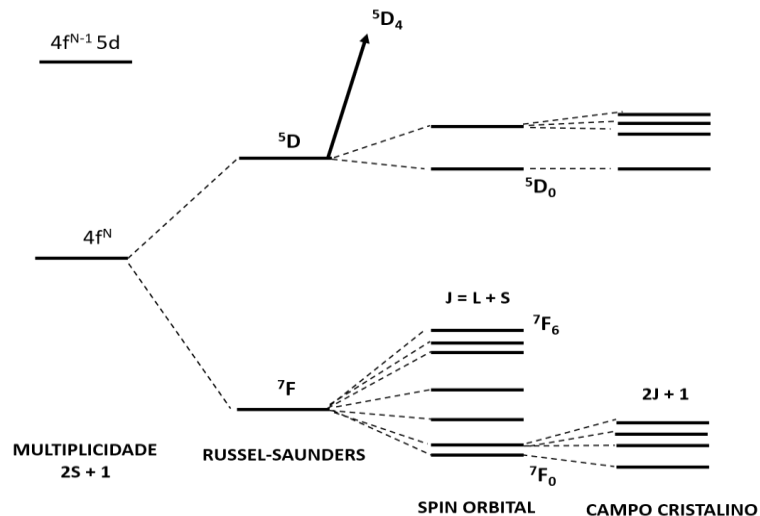
1 INTRODUÇÃO

1.1 Luminescência de íons lantanídeos trivalentes, Ln(III).

A luminescência dos íons lantanídeos trivalentes tem origem nas transições intraconfiguracionais 4f-4f, proibidas pelas regras de Laporte. Quando a transição ocorre entre dois estados com o mesmo sinal de spin, a transição é permitida por spin, conhecida como fluorescência. Se os estados possuem spins diferentes, a emissão é conhecida como fosforescência. Alguns íons Ln(III) são fluorescentes (Eu^{3+} , Tb^{3+}), fosforescentes (Ho^{3+} , Yb^{3+}), ou apresentam as duas propriedades (Pr^{3+} , Nd^{3+}) (BÜNZLI, 2016).

Apesar de ambos os processos (fluorescência e fosforescência) serem proibidos pela regra de Laporte, as regras de seleção são relaxadas pela mistura dos orbitais com várias funções, como o acoplamento spin orbital, o acoplamento vibrônico, a mistura de J ou a mistura com orbitais dos ligantes (BÜNZLI, 1987). Os orbitais 4f são parcialmente blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, tornando-os pouco sensíveis às influências do campo cristalino, de forma que o acoplamento spin orbital torna-se mais relevante para estes sistemas. A **Figura 1** apresenta os desdobramentos dos níveis do íon lantanídeo Eu(III), que ocorrem devido aos seguintes acoplamentos: Russel-Saunders (repulsão inter-eletrônica), spin orbital (mistura das funções de momento angular, orbital e de spin) e campo cristalino (BÜNZLI, 1987).

Figura 1 - Desdobramentos dos níveis espectroscópicos do íon Eu(III).



Fonte: Adaptado de BÜNZLI (1987)

De acordo com a teoria de intensidades proposta por Judd-Ofelt, o campo cristalino, que atua como perturbação no Hamiltoniano, pode ser expandido em uma série de harmônicos esféricos, e a parte ímpar dessa expansão resulta na mistura de estados, causando o relaxamento da regra de seleção de Laporte. Por fim, o conjunto das regras de seleção para que as transições eletrônicas ocorram, determinam as resoluções matemáticas feitas na teoria das intensidades de Judd-Ofelt (BÜNZLI, 2016).

As transições ocorrem via dois mecanismos principais: dipolo elétrico e dipolo magnético. As transições via dipolo elétrico tem paridade ímpar e são proibidas pela regra de Laporte, portanto, são denominadas de dipolo elétrico “forçado”. As transições via dipolo magnético são permitidas, mas apresentam intensidade inferior àquelas via dipolo elétrico forçado (BINEMMANS, 2015). As regras de seleção das transições intraconfiguracionais no íon Eu(III) estão sumarizadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Regras de seleção para as transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu(III).

Operador	S	L	J	Paridade
Dipolo elétrico	$\Delta S = 0$	$\Delta L \leq 6$	$\Delta J = 2, 4, 6$	ímpar
Dipolo magnético	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$ *	par

* $0 \rightarrow 0$ proibida

S = momento angular de spin total, L = momento angular orbital total, J = momento angular spin-órbita total.

Fonte: Adaptado de BINEMMANS, 2015, p. 26.

Dentre os lantanídeos, o espectro de emissão do íon Eu(III) é particularmente interessante devido ao fato do nível emissor 5D_0 não ser desdobrado pelo campo cristalino. Dessa forma, o número de linhas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ é um indicativo da geometria do íon (BINNEMANS, 2015).

A transição via dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) é largamente independente da simetria do ambiente químico ao redor do íon, assim, pode ser considerada constante em uma primeira aproximação. A intensidade desta transição é afetada pelos fatores de concentração de íons, índice de refração do meio e o caminho óptico (WALRAND; FLUYT; CELEUMANS, 1991). As transições via dipolo elétrico forçado são afetadas tanto pelos fatores mencionados anteriormente como pelas mudanças de simetria ao redor do

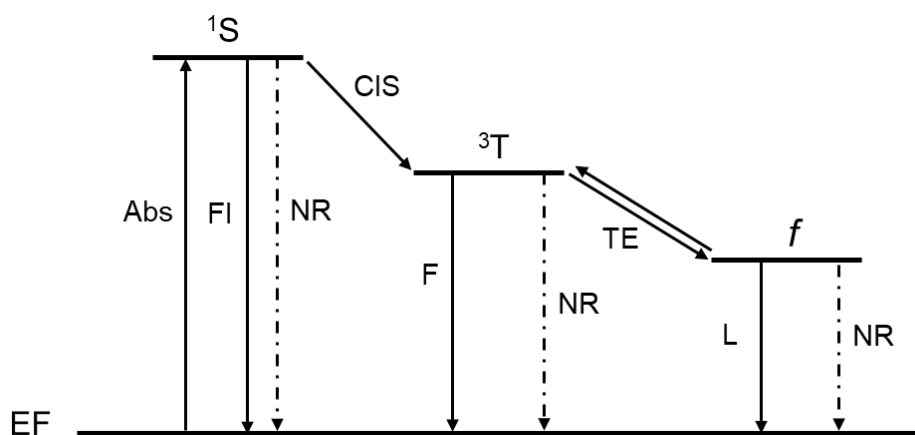
íon, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é hipersensível às tais variações (BINNEMANS, 2015). Portanto, a razão de intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (R_{21}), mostrada na **Equação 1**, é um parâmetro importante para analisar as mudanças na simetria local do íon Eu(III).

$$R_{21} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$$

Equação 1

A fotoluminescência é um processo que depende da quantidade de radiação absorvida, e a excitação direta dos íons lantanídeos resulta em baixa intensidade de emissão. Com o objetivo de projetar compostos que apresentam alta intensidade luminescente, são preparados complexos contendo ligantes cromóforos que atuam como sensibilizadores da luminescência. Além da afinidade química com os íons Ln(III), os ligantes têm o papel fundamental de transferir a energia intramolecular absorvida para o principal nível emissor do íon lantanídeo. As posições dos níveis singleto e tripleto dos ligantes, bem como a distância entre o nível tripleto e o nível emissor do íon lantanídeo, afetam a eficiência dos processos fotofísicos presentes no mecanismo de sensibilização, conhecido como efeito antena (BETTENCOURT-DIAS, 2014). A **Figura 2** mostra a representação esquemática do diagrama de Jablonski modificado, ilustrando os processos fotofísicos presentes no mecanismo de sensibilização.

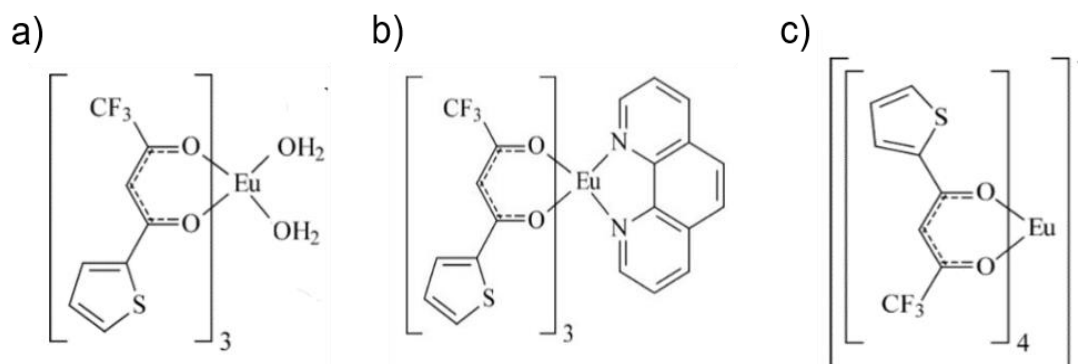
Figura 2 - Diagrama de Jablonski modificado, ilustrando o efeito antena.



EF= estado fundamental, S = singleto, T = tripleto, f = nível emissor do íon lantanídeo, Abs= absorção, FI= fluorescência, NR= não radiativo, CIS=cruzamento inter-sistemas, F= fosforescência, TE= transferência de energia, L= luminescência. Fonte: Adaptado de BETTENCOURT-DIAS (2014).

Complexos de Eu(III) com o ligante β -dicetonato tta⁻ (tenoil-trifluoroacetilacetionato) são populares devido à alta intensidade de emissão luminescente (FILIPESCU et al, 1964). O ligante tta possui seu nível tripleto (20.300 cm^{-1}), próximo ao principal nível emissor 5D_0 do íon európio (17.200 cm^{-1}), tornando eficiente a transferência de energia entre o ligante e o íon (SATO; WADA, 1970). Três tipos são considerados: tris-complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3]$, os complexos ternários $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$ onde L é uma base de Lewis, e os tetrakis-complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$ mostrados na **Figura 3** (BINNEMANS, 2005).

Figura 3 - Complexos de európio com o ligante Htta (tenoiltrifluoroacetona).



(a): aquo complexo (tris), (b): complexo ternário; (c): complexo tetrakis.

Fonte: Adaptado de BINNEMANS (2005).

Estudos iniciais de complexos de Eu(III) β -dicetonatos em solução visaram a sua aplicação como lasers líquidos (CHARLES & RIEDEL, 1967). Atualmente, ampliou-se a gama de aplicações destes materiais, principalmente nas áreas de iluminação e sensoriamento, como por exemplo sensores de temperatura, de radiação UV de baixa intensidade (até 20 mW/cm^2) (SINGH, 2015) e como materiais eletroluminescentes em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (FREIDZON, 2011).

No âmbito das aplicações, a conformação do material luminescente se torna importante, e atualmente o desenvolvimento de sistemas bidimensionais (filmes finos e ultrafinos) é de interesse para diversas áreas que envolvem a nanotecnologia. A escolha de uma técnica adequada para a preparação de filmes contendo complexos

luminescentes é fundamental para a preservação das propriedades espectroscópicas do material, configurando o maior desafio dos pesquisadores atualmente.

1.2 Preparação de filmes pela técnica de Langmuir-Blodgett

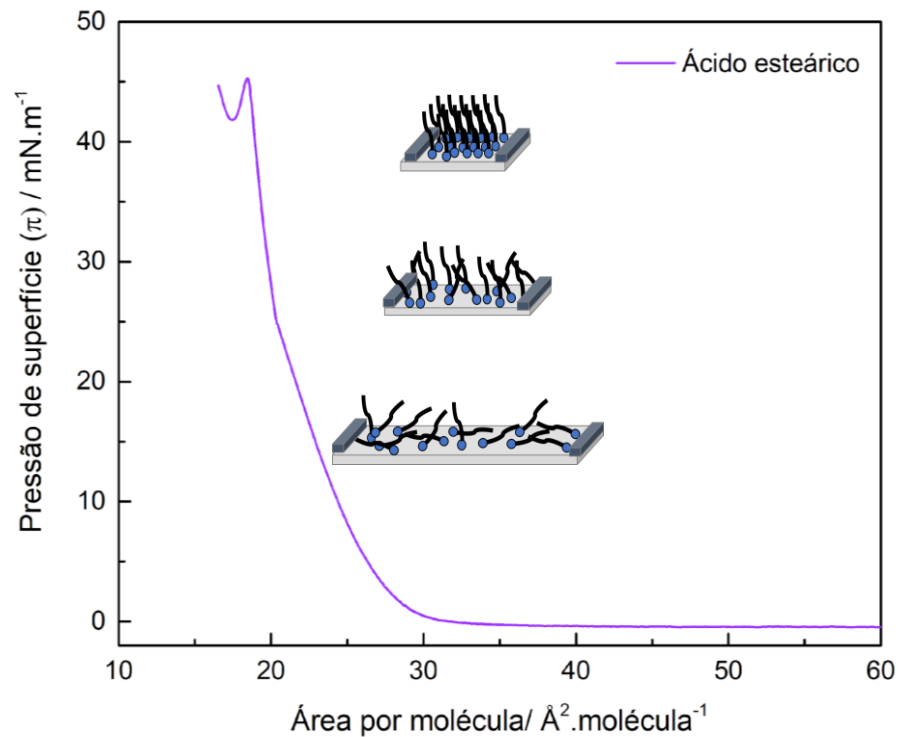
Dentre os métodos de preparação de filmes finos as técnicas Langmuir-Blodgett e “camada por camada” (*layer-by-layer*, LbL) se destacam devido ao alto controle da espessura dos filmes, e em alguns casos, da arquitetura dos mesmos (sistemas auto-organizados). A técnica LbL caracteriza-se pela simplicidade e versatilidade, isto é, pode-se utilizar uma grande variedade de materiais na preparação dos filmes (OLIVEIRA; BARROS; FERREIRA, 2017). Por outro lado, os filmes finos preparados pela técnica de Langmuir-Blodgett necessitam do uso de moléculas com características anfífilas (moléculas surfactantes) na sua preparação, limitando assim o uso dos materiais para este sistema. Mas esta desvantagem é compensada a favor de uma maior organização a nível molecular, na maior parte dos casos, para os filmes feitos com esta técnica.

Em 1915, Irving Langmuir desenvolveu um estudo quantitativo sobre adsorção e expandiu sua teoria para explicar diversos fenômenos, como a formação de filmes monomoleculares em interfaces ar/líquido. Conduziu os experimentos aperfeiçoando um equipamento hoje conhecido como cuba de Langmuir, onde uma monocamada do material espalhado na superfície é compactada pelo fechamento lento de barreiras móveis, e a formação de fases do filme é então registrada por uma isoterma de pressão de superfície versus área por molécula ($\pi \times A$) (ROBERTS, 1990). A pressão de superfície (π) equivale a diferença da tensão superficial do líquido puro (γ_0) e da monocamada (γ), mostrada na **Equação 2** (PETTY, 1996).

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad \text{Equação 2}$$

Uma curva de pressão de superfície *versus* área por molécula é a análoga bidimensional da isoterma pressão versus volume para os gases. A **Figura 4** mostra a isoterma do surfactante ácido esteárico e as ilustrações das moléculas na interface durante os estágios de formação do filme.

Figura 4 - Isoterma ($\pi \times A$) do surfactante ácido esteárico e ilustração dos estágios de formação do filme de Langmuir.



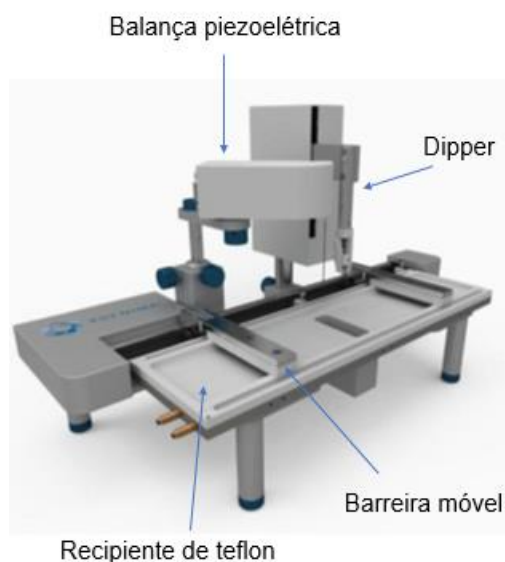
Fonte: Própria Autora (2021).

No início da isoterma as moléculas estão afastadas umas das outras e não interagem entre si, semelhante ao estado gasoso. Com a aproximação das moléculas surgem interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas, que causam o aumento na pressão de superfície do filme. Este estado é denominado líquido-expandido, análogo ao estado líquido. A mudança na inclinação da curva indica a formação do estado líquido condensado, onde todas as cadeias estão empacotadas e perpendiculares à superfície da água, semelhante à organização do estado sólido. A descontinuidade da curva sinaliza o colapso do filme, momento em que a pressão entre as moléculas rompe a monocamada, chamada pressão de colapso (π_c), na **Figura 4** aparece em 45 mN.m^{-1} . A extrapolação da reta tangente à curva até o eixo x fornece a área mínima ocupada por molécula no filme de Langmuir (PETTY, 1996).

A imagem de uma cuba de Langmuir-Blodgett é mostrada na **Figura 5**, com a identificação de seus principais componentes. O recipiente é feito com o polímero

politetrafluoretileno (Teflon) e contém duas barreiras móveis para a compressão do filme interfacial. A balança piezoelétrica mede a pressão de superfície utilizando o método da placa de Wilhelmy, que consiste em um sensor (em geral de papel de filtro ou uma placa de platina) em contato com o líquido, a balança mede a força exercida para manter o sensor estacionário à medida que a pressão de superfície varia (PETTY, 1996). O *dipper* (mergulhador) é o acessório para a transferência do filme interfacial para um substrato sólido.

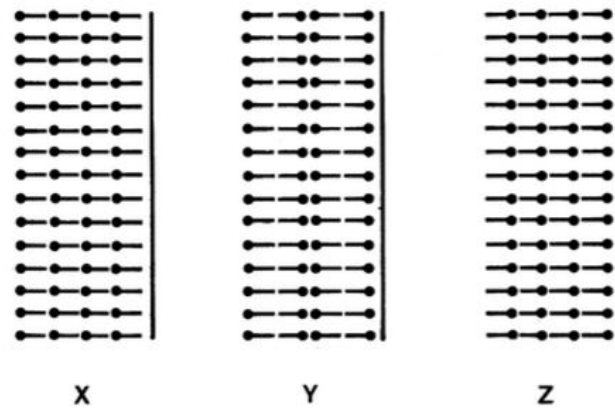
Figura 5 - Imagem de uma cuba de Langmuir-Blodgett modelo com a indicação de seus principais componentes.



Fonte: Manual KSV NIMA (2002), adaptado pela autora (2021).

Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB) foram desenvolvidos pela aluna e colaboradora de Langmuir, Katherine Blodgett, que adaptou um acessório na cuba para realizar a transferência do filme interfacial para um substrato sólido. Os filmes LB são preparados pela transferência vertical do filme de Langmuir para um substrato, por meio da imersão e/ou emersão do mesmo na subfase. A repetição destes processos permite a deposição de multicamadas, que podem ser altamente organizadas (BLODGETT, 1935). Existem três tipos de deposição vertical, que dependem da natureza do substrato (hidrofílica ou hidrofóbica), da interação entre os componentes do filme e da sequência de emersão e/ou imersão. A **Figura 6** ilustra os três tipos de deposição LB.

Figura 6 - Deposições de Langmuir-Blodgett com orientações X, Y e Z.



Fonte: ROBERTS (1990, p. 31)

Neste trabalho foram preparados filmes LB do tipo Y, feitos por imersão e emersão consecutivas do substrato, e filmes do tipo Z, feitos apenas pela emersão do substrato na subfase.

Um parâmetro importante no preparo dos filmes LB é medida da taxa de transferência (τ) do filme, da interface-ar-líquido para o substrato sólido. A taxa de transferência é calculada utilizando a **Equação 3**, onde A_L se refere à diminuição da área do filme de Langmuir (calculada pela variação das barreiras da cuba), dividida pela área do substrato, A_S . Valores próximos da unidade indicam a deposição eficiente do filme, em que a diminuição de material na interface corresponde numericamente à área do substrato (considerando uma camada monomolecular) (PETTY, 1996).

$$\tau = \frac{A_L}{A_S}$$

Equação 3

2 ESTADO DA ARTE

Filmes preparados pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) devem conter moléculas anfifílicas, capazes de formar uma monocamada organizada na interface ar-líquido (filme de Langmuir). Portanto, estratégias comuns no preparo de filmes LB com complexos de Ln(III) consistem no uso de filmes mistos surfactante/complexo, íons complexos associados a contra íons anfifílicos, ou a incorporação de uma porção anfifílica em um dos ligantes (KITCHEN; WALES, 2016).

Yang K-Z. *et al.* (1996) prepararam filmes de Langmuir com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ puro em diferentes subfases. Isotermas ($\pi \times A$) reprodutíveis e monocamadas cristalinas uniformemente distribuídas foram obtidas com a subfase aquosa saturada, composta por phen (1-10-fenantrolina), Htta (tenoil-trifluoroacetilacetona) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. A partir deste estudo eles concluíram que, devido à pequena quantidade de material espalhado na interface ar-água, os efeitos de solubilização e dissociação do complexo se tornam relevantes para estes sistemas. O processo de cristalização dos complexos na superfície foi observado *in situ* com a técnica de Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM), e comprovado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), que apresentou padrões hexagonais de difração de elétrons nas imagens obtidas dos filmes.

Zhang *et al.* publicaram diversos trabalhos de filmes mistos de Langmuir, e Langmuir-Blodgett, com complexos luminescentes ternários, dentre eles o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, misturado à um ou mais surfactantes no intuito de auxiliar a organização dos filmes. Em um estudo de filmes mistos dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ com o surfactante ácido aracnídico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$), na razão molar 1:1 (ZHANG *et al.*, 1997), os autores demonstraram que o filme LB do tipo Y, com 18 monocamadas, apresentou um perfil linear crescente nos espectros de emissão UV-vis e de Fluorescência, e atribuíram estes resultados à transferência homogênea do material aos substratos.

Yang e Zhang (2001), em um trabalho sobre filmes mistos de ácido aracnídico e complexos β -dicetonatos (na proporção 1:1) com diferentes ligantes, Acac (acetilacetona), TFA (trifluoroacetona), HFA (hexafluoroacetona) e TTA

(tenoiltrifluoroacetona), avaliaram os efeitos dos grupos substituintes na formação dos filmes de Langmuir, pela comparação das isotermas ($\pi \times A$), imagens de BAM e TEM. Em todos os filmes foi verificada a formação de microcristais na interface, e os filmes mistos com os complexos contendo o ligante TTA apresentaram um melhor nível de organização em relação aos demais. No mesmo ano, publicaram um estudo (ZHANG *et al.*, 2001) da observação *in situ* de filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]/\text{ácido esteárico}$ 1:3, utilizando a técnica de Microscopia de Fluorescência. Os autores constataram que a maior proporção de ácido esteárico no filme misto ocasionou a formação de domínios de ácido esteárico, separados por agregados de material luminescente, resultando em uma baixa organização na interface, semelhante ao comportamento dos filmes contendo o complexo puro.

Zhang R. (2008) realizou um trabalho sobre a estabilidade do filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]/\text{ácido esteárico}$ (1:1), feito pelo método de deposição horizontal, Langmuir-Schaefer (LS). Imagens de Microscopia de Força Atômica de filmes com uma monocamada foram coletadas logo após a deposição, e após o período de uma hora. As imagens mostraram os domínios formados pelos diferentes componentes, em formato de anéis, em que as bordas são constituídas pelo surfactante. Após uma hora, o filme apresentou uma contração de 200 nm, devido à mudança de umidade do filme. O autor comprovou que a saída das moléculas de água promove uma forte interação dos grupos hidrofílicos do AE com o substrato, resultando em um maior empacotamento do surfactante.

A preparação de filmes de Langmuir com o sal complexo $[\text{Q}^+][\text{Eu}(\text{tta})_4^-]$, onde $[\text{Q}^+]$ é um cátion anfifílico, foi relatada em alguns artigos (YANG, 1998; QIAN *et al.*, 1997; QIAN *et al.*, 1998; ADATI *et al.*, 2012). Nestes sistemas, a organização do filme interfacial ocorre devido à interação eletrostática entre as espécies carregadas, onde os surfactantes catiônicos atraem os ânions complexos.

Yang K. Z. et al (1998) relataram o estudo de filmes mistos do sal $[\text{CTA}][\text{Eu}(\text{tta})_4^-]$ (CTA: cetridimetilamônio), com o co-surfactante octadecilamina (ODA) em diferentes proporções. As isotermas apresentaram uma região de platô, referente à cristalização do complexo na superfície, comprovada por imagens de TEM e Microscopia de Fluorescência. Os autores propuseram que após a região de platô ocorre a aproximação

das cadeias do CTA e os microcristais do complexo são adsorvidos nesta interface por atração eletrostática. O aumento da proporção de ODA causou a diminuição na emissão fluorescente do filme, e foi atribuída à interação das moléculas de ODA com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_4]^-$, formando uma espécie solúvel.

Adati *et al.* (2012) relataram a preparação de filmes de Langmuir e LB do sal complexo $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ (DDDA: didodecildimetilamônio). O método de cálculo semi-empírico SPARKE/AM1 foi utilizado como ferramenta para avaliar a interação dos grupos $-\text{CF}_3$ do complexo e $-\text{NH}_4^+$ do surfactante, onde as distâncias obtidas indicaram a interação dipolo - íon dipolo entre os grupos. O filme LB do tipo Y, com 51 monocamadas, apresentou uma baixa emissão luminescente em comparação à conformação de bulk.

Filmes com complexos de Eu(III) e ligantes anfifílicos foram relatados por diferentes autores (WANG; GAO; HUANG, 2003; BIAN *et al.*, 2005; DU *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2012) e, atualmente, é o método mais empregado no preparo de filmes de Langmuir e LB. Nestes sistemas, evita-se o problema da segregação dos componentes na interface, porém, é comum ocorrer uma maior dificuldade na transferência destes materiais para o substrato sólido, devido ao aumento da massa molecular das espécies.

No trabalho de WANG *et al.* (2003) são relatados a síntese e o preparo de filmes de Langmuir e LB do complexo anfifílico $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L}_{18})]$ (L_{18} : octadecil-2(2-piridil)-benzilimidazol). Foram realizadas as deposições de filmes LB do tipo Y com valores de pressão de superfície em 12 e 30 mN.m^{-1} . Em ambos os casos, os autores comprovaram, por espectros de emissão UV-vis, que ocorreu a deposição não homogênea dos filmes de multicamadas nos substratos. As propriedades luminescentes do material depositado na pressão de superfície de 12 mN.m^{-1} foram preservadas, apresentando um espectro de emissão semelhante ao complexo na forma de pó.

Em um artigo de revisão de Kitchen e Wales (2016) sobre filmes de Langmuir-Blodgett com complexos de íons Ln(III) é apresentada a evolução dos métodos de preparo de filmes com propriedades luminescentes, e observa que poucos estudos foram dedicados à analisar o efeito da formação de fases do filme interfacial na emissão luminescente de íons Ln(III) .

Diversas técnicas de caracterização *in situ* podem ser acopladas para o estudo da formação de filmes de Langmuir (OLIVEIRA, 2016), como por exemplo a

Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão e Absorção com Polarização Modulada (*PM-IRRAS*) e a Microscopia de ângulo de Brewsted (*BAM*). A primeira investiga a orientação molecular, transições de fase e empacotamento, enquanto que a microscopia fornece imagens em escala micrométrica do filme interfacial.

Em filmes de Langmuir contendo complexos com o íon Eu(III) , as medidas *in situ* dos espectros de emissão permitem correlacionar os parâmetros de intensidade do íon Eu(III) com as transições de fases dos filmes (isoterma de fases), portanto, se configura uma importante ferramenta para avaliar como as mudanças de interações entre os componentes afetam a simetria ao redor do íon.

O sistema para as medidas de fotoluminescência *in situ* na cuba de Langmuir (*UV-PLS in situ*) foi idealizado e projetado pelo grupo de Materiais Luminescentes do Instituto de Química (Unesp) campus de Araraquara, no ano de 2014, e desde então realizou-se o estudo de filmes contendo polioximetallatos (POM) de Eu(III) com o surfactante DODA (dioctadecildimetilamônio) (OLIVEIRA, 2016) e filmes mistos dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ com o surfactante ácido esteárico e DODA (SANTOS, 2017). Este trabalho baseia-se nas perspectivas dos estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, e acrescenta novas metodologias no preparo dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.

3 OBJETIVOS

Investigar a relação da conformação bidimensional e organização de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett contendo complexos β -dicetonatos de Eu(III) com suas propriedades luminescentes, utilizando a técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência *in situ* em tempo real.

As etapas para atingir os objetivos consistem em:

- Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.
- Preparar e estudar filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ com os surfactantes ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) e ácido esteárico ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), e do sal complexo $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.
- Monitorar a emissão do íon Eu(III) com espectroscopia de fotoluminescência *in situ*, durante a formação dos filmes de Langmuir.
- Preparar filmes LB com orientação Y e Z e caracterizar suas propriedades espectroscópicas e morfológicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

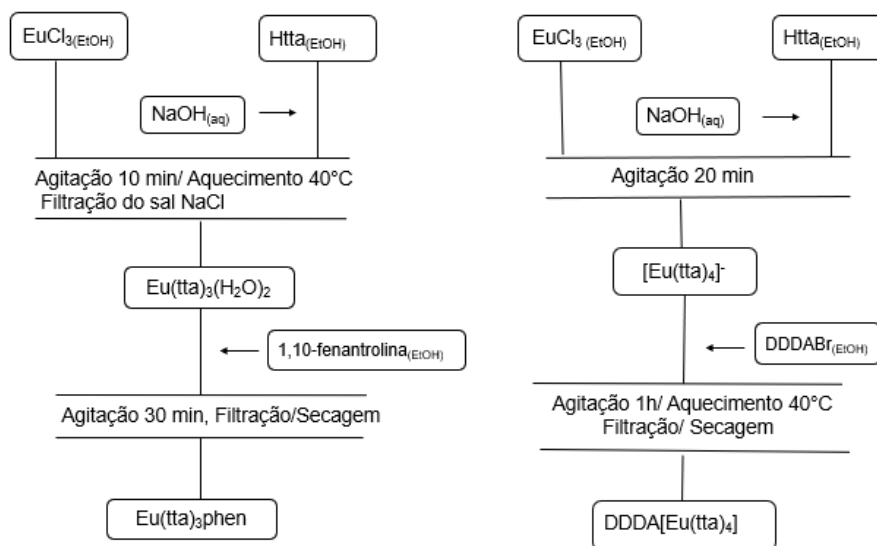
4.1 Principais reagentes

Os complexos β -dicetonatos de európio(III) foram preparados com os ligantes tenoiltrifluoroacetona (Sigma-Aldrich, 99 %) e 1,10-fenantrolina (Sigma-Aldrich, 99%), e o contra-íon anfifílico brometo de didodecildimetilamônio (DDDABr) (Fischer, > 85%). A solução de cloreto de európio foi obtida a partir de seu óxido correspondente, Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich 99,98%), pela adição de uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37%). Para a preparação de filmes mistos foram utilizados os surfactantes ácido esteárico (Sigma-Aldrich 98,5%), ácido oleico, (Sigma-Aldrich 99%) e o solvente clorofórmio (J. T. Baker, 99,98%).

4.2 Síntese dos complexos β -dicetonatos de európio(III)

As sínteses dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (tta: tenoiltrifluoroacetato, phen: 1,10-fenantrolina) e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ ($[\text{DDDA}]^+$: cátion didodecildimetilamônio) foram realizadas conforme os métodos descritos na literatura (CHARLES & OHLMANN, 1965; MELBY, 1964). Os fluxogramas dos procedimentos sintéticos são apresentados no **Figura 7**.

Figura 7 - Fluxogramas das sínteses dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$.



Fonte: própria autora (2021).

4.2.1 Síntese do complexo [Eu(tta)₃(phen)]

O ligante tenoiltrifluoroacetona Htta (3×10^{-3} mol) foi solubilizado em 20 mL de etanol 95%, seguido da adição de quantidade equimolar de NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). A solução foi aquecida até 40°C por 10 minutos e, sob agitação adicionou-se 10 mL de solução etanólica contendo cloreto de európio (1×10^{-3} mol). Filtrou-se o precipitado NaCl formado na mistura. Na solução sobrenadante adicionou-se, sob agitação, a solução etanólica do ligante 1-10 fenantrolina (1×10^{-3} mol). A mistura foi mantida em agitação por 30 minutos, em seguida o sólido foi filtrado, lavado com etanol gelado e mantido em dessecador por 24 horas na presença do agente secante pentóxido de fósforo. Após esse período, o sólido foi recristalizado em solvente acetona e repetiu-se os processos de filtração e secagem.

4.2.2 Síntese do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄]

O ligante tenoiltrifluoroacetona Htta (4×10^{-3} mol) foi solubilizado em 25 mL de etanol 95%, seguido da adição de quantidade equimolar de NaOH ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Sob agitação foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de európio (1×10^{-3} mol). A mistura foi mantida em agitação por 20 minutos, seguida da adição de 10 mL de uma solução etanólica do sal brometo de didodecildimetilamônio (1×10^{-3} mol). Após 1 hora de agitação, o sólido foi filtrado, lavado com solução gelada de etanol/água 70% e mantido em dessecador por 24 horas na presença do agente secante pentóxido de fósforo.

4.3 Caracterização dos complexos β -dicetonatos de európio(III)

- Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) foram registradas de forma simultânea no equipamento TA Instruments SDT/2960 em atmosfera de ar sintético, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ e referência $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos sólidos foram obtidos em espectrômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier, em modo ATR. O intervalo espectral foi registrado na região de 400 a 4000 cm^{-1} .
- Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de solução etanólica dos sólidos e registrados em um espectrofotômetro PERKIN ELMER UV/Vis Lambda 14P. O intervalo espectral foi registrado na região de 250 a 500 nm.
- Espectros de excitação e de emissão dos sólidos foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON FL3/222, em configuração front-face (ângulo de detecção em relação à excitação igual a $22,5^\circ$) e lâmpada contínua de xenônio como fonte de excitação. As condições estabelecidas para a obtenção dos espectros foram com incremento de 0,1 nm e tempo de integração de 0,5 segundo. Para os espectros de excitação foram utilizadas fendas de emissão e de excitação de 2,0 nm e 0,5 nm, respectivamente. Para os espectros de emissão foram utilizadas fendas de emissão e de excitação de 0,5 nm e 2,0 nm, respectivamente.

4.4 Preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)

A preparação de filmes de Langmuir foi realizada em uma cuba de Langmuir-Blodgett, KSV-Minitrough, módulo de interface VGA. A medição da pressão de superfície foi realizada pelo método da placa de Wilhelmy utilizando papel de filtro como sensor. Água ultra pura obtida em sistema de purificação Direct-Q® da Merck Millipore, com resistividade igual a 18,2 $\text{M}\Omega$ foi utilizada em todo o procedimento de preparo dos filmes. As soluções utilizadas para o preparo dos filmes de Langmuir são mostradas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Valores de massas dos reagentes e complexos em 10 mL de clorofórmio.

Substância	Massa molar /(g.mol ⁻¹)	Concentração /(mol.L ⁻¹)	Massa /(mg)
Ácido esteárico	284,48	$1,4 \times 10^{-3}$	4,0
Ácido oleico	282,46	$1,4 \times 10^{-3}$	3,9
[Eu(tta) ₃ phen]	995,71	$1,4 \times 10^{-3}$	13,9
[DDDA]Br	462,64	5×10^{-4}	2,3
[DDDA][Eu(tta) ₄]	1419,38	5×10^{-4}	7,1

Fonte: própria autora (2021).

Para os experimentos, a solução foi espalhada sobre a superfície da subfase aquosa com o uso de uma microseringa. Esperou-se 20 minutos até a completa evaporação do solvente para o início do fechamento das barreiras móveis. As isotermas, curvas de estabilidade e de histerese foram registradas com a taxa de compressão de 10,0 mm.min⁻¹.

4.4.1 Preparação da subfase saturada

Para o preparo da solução saturada, em um balão volumétrico foram adicionadas alíquotas de 5 mg do complexo [Eu(tta)₃(phen)] e dos ligantes 1,10-fenantrolina e Htta. O balão foi preenchido com água ultra pura (sistema Milli-Q) e permaneceu em agitação por 2 horas. Após este período, a solução foi filtrada para a utilização no preparo dos filmes contendo os complexos β-dicetonatos.

4.4.2 Hidrofilização dos substratos

Os substratos foram previamente lavados com solução de Extran (5%) e adicionados em uma solução etanólica de hidróxido de potássio 3% (m/v) por 10 minutos, em banho ultrassônico. Ao final do processo, foram lavados extensivamente e armazenados em recipientes imersos em água ultrapura.

4.4.3 Parâmetros de deposição dos filmes LB

Filmes de Langmuir-Blodgett dos tipos Y e Z foram obtidos pela transferência dos filmes de Langmuir para substratos de vidro e/ou quartzo, fixando-se a pressão de superfície na região da isoterma situada entre os estados líquido-expandido e líquido condensado do filme. Os parâmetros de deposição dos filmes do tipo Y, são mostrados na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes LB tipo Y.

Parâmetros	AE:[Eu(tta) ₃ (phen)]	AO:[Eu(tta) ₃ (phen)]
Pressão de superfície /(mN.m ⁻¹)	20	17
Velocidade de emersão do substrato / (mm.min ⁻¹)	5	5
Tempo de espera emerso / (s)	600	600
Velocidade de imersão do substrato / (mm.min ⁻¹)	10	10
Tempo de espera imerso / (s)	30	30

Fonte: Própria autora (2021).

Os filmes tipo Z foram obtidos realizando-se apenas o processo de emersão do substrato, onde para cada monocamada foi preparado um filme de Langmuir nas mesmas condições, com intervalo de 24 horas. Os valores dos parâmetros de deposição são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Valores dos parâmetros de deposição utilizados nos filmes LB tipo Z.

Parâmetros	AE:[Eu(tta) ₃ (phen)]	AO:[Eu(tta) ₃ (phen)]
Pressão de superfície / (mN.m ⁻¹)	20	17
Velocidade de emersão do substrato / (mm.min ⁻¹)	5	5
Tempo de espera / (h)	24	24

Fonte: própria autora (2021).

4.5 Caracterização dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

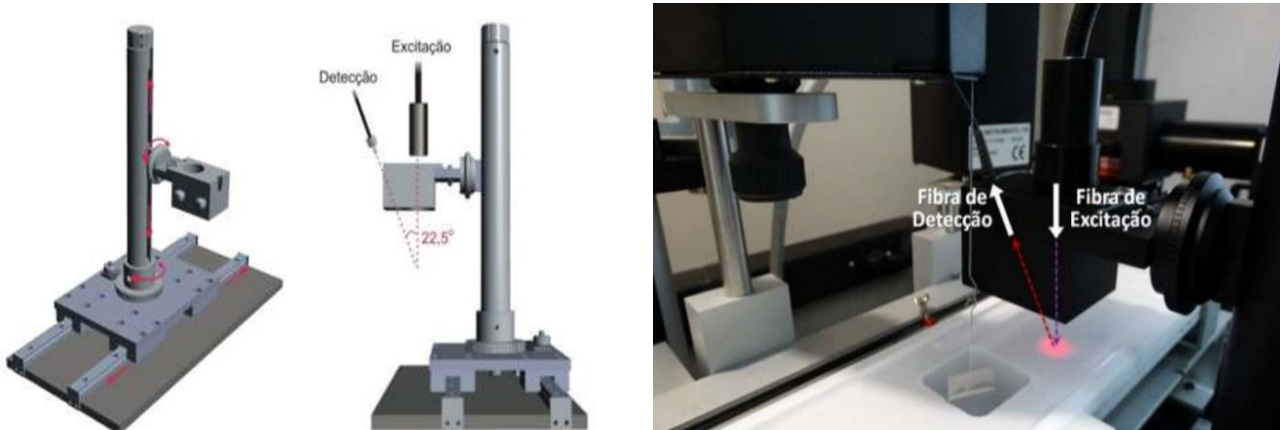
Filmes de Langmuir:

- Isotermas de pressão de superfície versus área molecular ($\pi \times A$) foram registradas em velocidade de compressão de 10 mm.min⁻¹.
- Curvas de estabilidade foram realizadas fixando-se a pressão de superfície dos filmes correspondente ao estado líquido condensado, por um período de 100 minutos.
- Curvas de histerese foram registradas por meio de três ciclos completos de compressão e descompressão do filme.
- Medidas de espectros de fotoluminescência *in situ* (UV-PLS *in situ*) na cuba de Langmuir-Blodgett, descrita em detalhes no item subsequente.

4.5.1 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*)

Este sistema de medidas *in situ* foi projetado e idealizado pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Luminescentes, constituído basicamente dos componentes: i) sistema de excitação com lâmpada de Xenônio (220-900 nm), monocromador e fibra ótica, ii) sistema de detecção da luz emitida, coletada por fibra ótica e detectada em câmera CCD DV401A-BV, Andor Tech., de 1024x127 pixels, acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK SR-163 (Andor Tech) utilizando grade de difração de 600 linhas mm⁻¹. Na **Figura 8** são mostradas imagens do sistema para a realização das medidas *in situ*.

Figura 8 - Sistema para medidas de fotoluminescência *in situ* (UV-PLS *in situ*) na cuba de Langmuir.



Fonte: OLIVEIRA (2016).

Filmes de Langmuir-Blodgett:

- Espectros de emissão coletados com o equipamento de Espectroscopia de Fotoluminescência *in situ* (UV-PLS *in situ*), descrito no item 4.6.1.
- Imagens da topografia da superfície dos filmes LB foram obtidas com a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), com o equipamento Agilent AFM series 5500, no modo “tapping” (ACC), utilizando ponteira de silício (Budget sensors Tap 300Al-G).

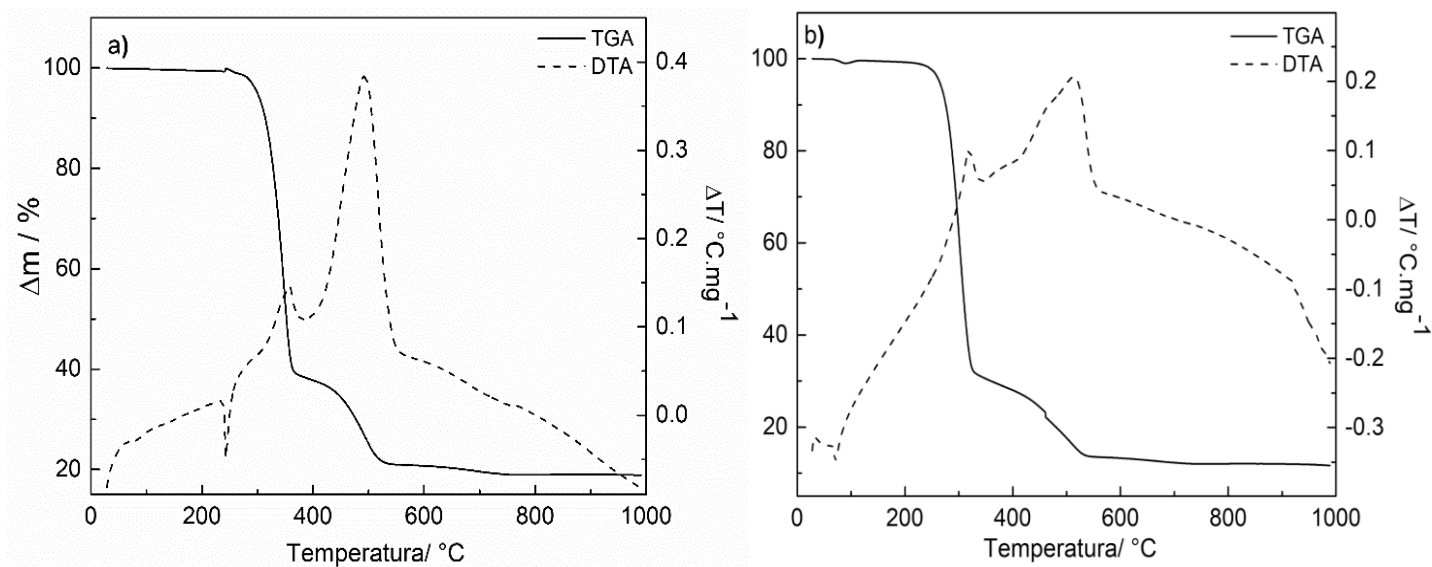
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos complexos β -dicetonatos de európio(III)

5.1.1 Análise Térmica (TGA/DTA)

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) dos complexos são mostradas na **Figura 9**. Na curva DTA do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, **Figura 9 (a)**, o pico endotérmico em 243°C corresponde à fusão do composto (BAUER *et al.*, 1964), enquanto os eventos exotérmicos em 400 e 590°C sinalizam a decomposição oxidativa dos ligantes. Na curva DTA do composto $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$, **Figura 9 (b)**, aparecem dois eventos exotérmicos, em 320°C e 510°C , correspondentes à decomposição oxidativa dos ligantes.

Figura 9 - Curvas termogravimétricas TG/DTA dos sólidos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ **(a)** e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ **(b)**.



Fonte: Própria autora (2021).

Os resultados da determinação quantitativa do íon lantanídeo, realizados por análise termogravimétrica (TGA) e titulação complexométrica são apresentados na **Tabela 5**. Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ a variação de massa foi de 0,23%, enquanto

que o complexo [DDDA][Eu(tta)₄], $\Delta m = 0,06\%$. as análises térmica e titulométrica apresentam concordância entre si.

Tabela 5 - Valores de massa calculada/experimental das técnicas termogravimétrica e complexométrica.

Complexos	TERMOGRAVIMETRIA/ TG				COMPLEXOMETRIA		
	Massa Molar /g.mol ⁻¹	%Eu ₂ O ₃ calculado	%Eu ₂ O ₃ experimental	Δm %	%Eu(III) calculado	%Eu(III) experimental	Δm %
[Eu(tta) ₃ (phen)]	995,68	17,67	17,46	0,23	15,26	14,30	0,50
[DDDA][Eu(tta) ₄]	1419,38	12,39	12,45	0,06	10,71	10,78	0,07

Fonte: própria autora (2021).

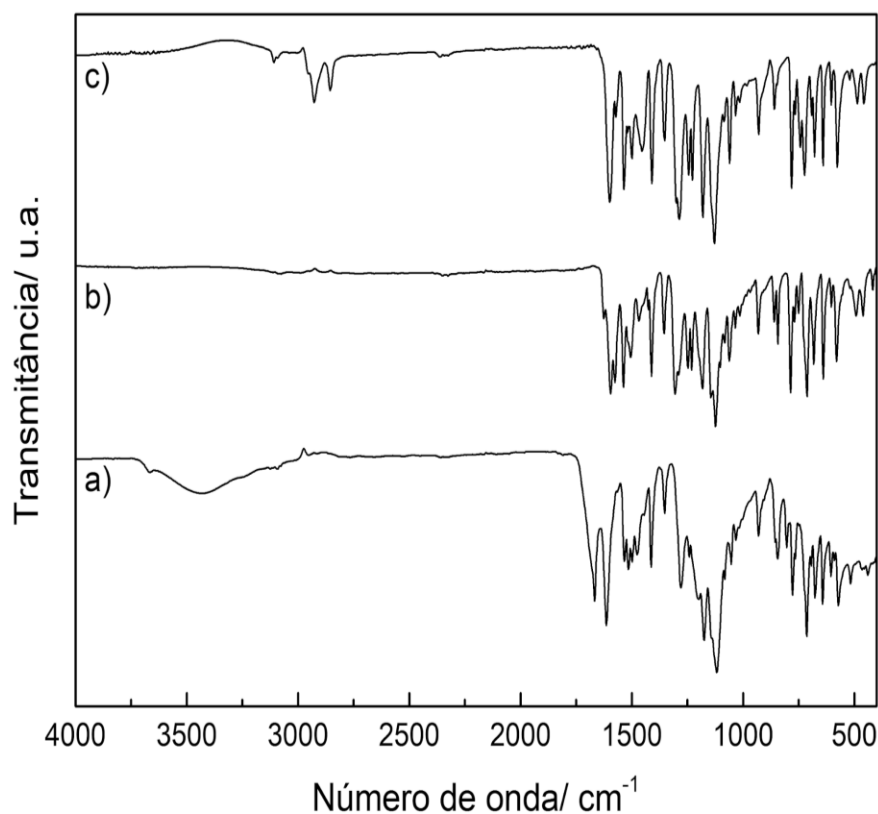
5.1.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Na **Figura 10** são mostrados os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sólidos Na(tta), [Eu(tta)₃(phen)] e [DDDA][Eu(tta)₄]. O espectro do ligante Htta na forma de sal, mostrado na **Figura 10 (a)**, apresenta duas bandas intensas, desdobradas em 1670 e 1615 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, aos modos de estiramento trans e cis da ligação C=O (SILVERSTEIN *et al.*, 2015). O estiramento da ligação C=C aparece com menor intensidade em 1535 cm⁻¹ (LIANG; SCHMITSCHEK; TRIAS, 1970).

A coordenação do ligante tta ao íon central enfraquece a ligação C=O e causa um deslocamento da frequência de vibração para menores valores de número de onda. No espectro dos complexo [Eu(tta)₃(phen)], **Figura 10 (b)**, a banda correspondente ao estiramento C=O é deslocada para 1600 cm⁻¹ ($\Delta = 15$ cm⁻¹), indicando a formação do anel quelato.

No espectro do composto [DDDA][Eu(tta)₄], **Figura 10 (c)**, a banda correspondente ao estiramento C=O é deslocada para 1605 cm⁻¹ ($\Delta = 10$ cm⁻¹). Observa-se que a variação é menor no caso do tetra coordenado, o que pode ser uma indicação de uma distância maior entre os átomos doadores do tta e do metal. A banda desdobrada em 2920 e 2850 cm⁻¹ corresponde aos modos vibracionais dos estiramentos dos grupos C-H do contra íon [(C₁₂H₂₅)(CH₃)₂N]⁺ (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

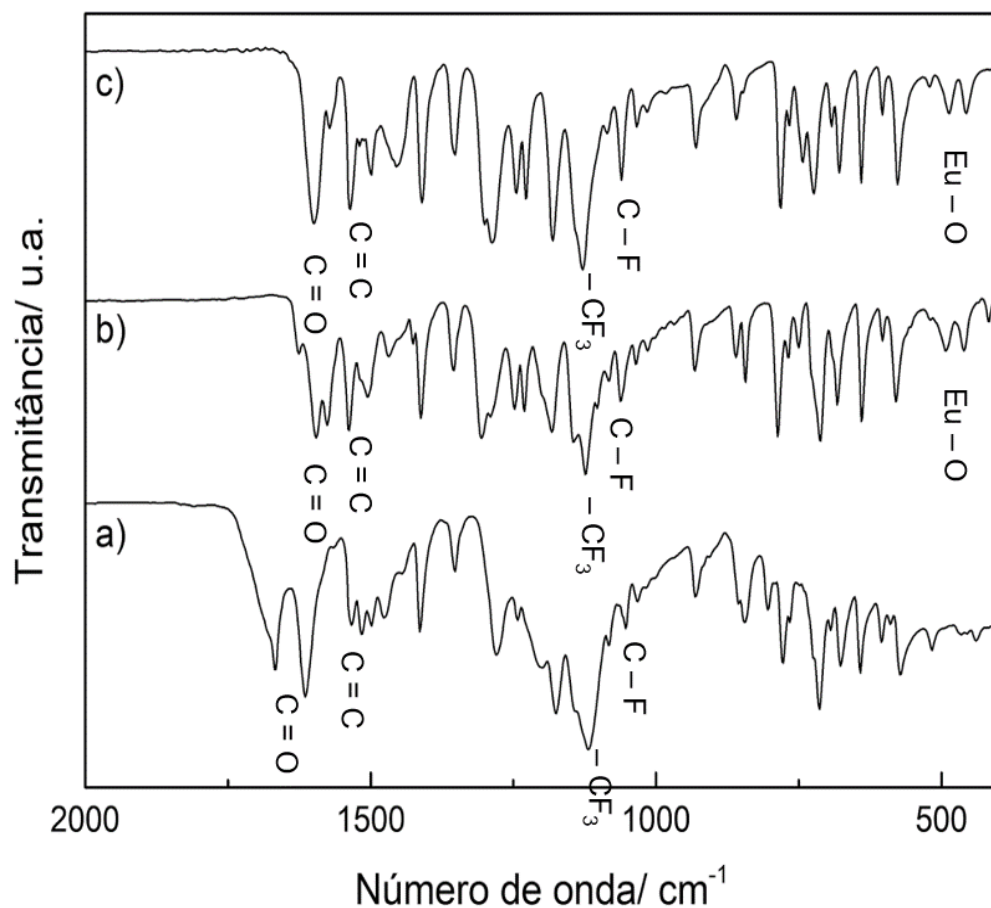
Figura 10 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sólidos Na(tta) (a), [Eu(tta)₃(phen)] (b) e [DDDA][Eu(tta)₄] (c), na região entre 4000 e 400 cm⁻¹.



Fonte: Própria autora (2021).

Nos espectros ampliados, mostrados na **Figura 11**, é possível observar as atribuições dos principais modos de vibração dos compostos, identificados na **Tabela 6** (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; LIANG; SCHMITSCHEK; TRIAS, 1970).

Figura 11 - Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sólidos Na(tta) (a), [Eu(tta)₃(phen)] (b) e [DDDA][Eu(tta)₄] (c), na região entre 2000-400 cm⁻¹.



Fonte: Própria autora (2021)

Tabela 6 - Atribuições dos modos vibracionais em número de onda / (cm⁻¹) dos sólidos Na(tta), [Eu(tta)₃(phen)] e [DDDA][Eu(tta)₄].

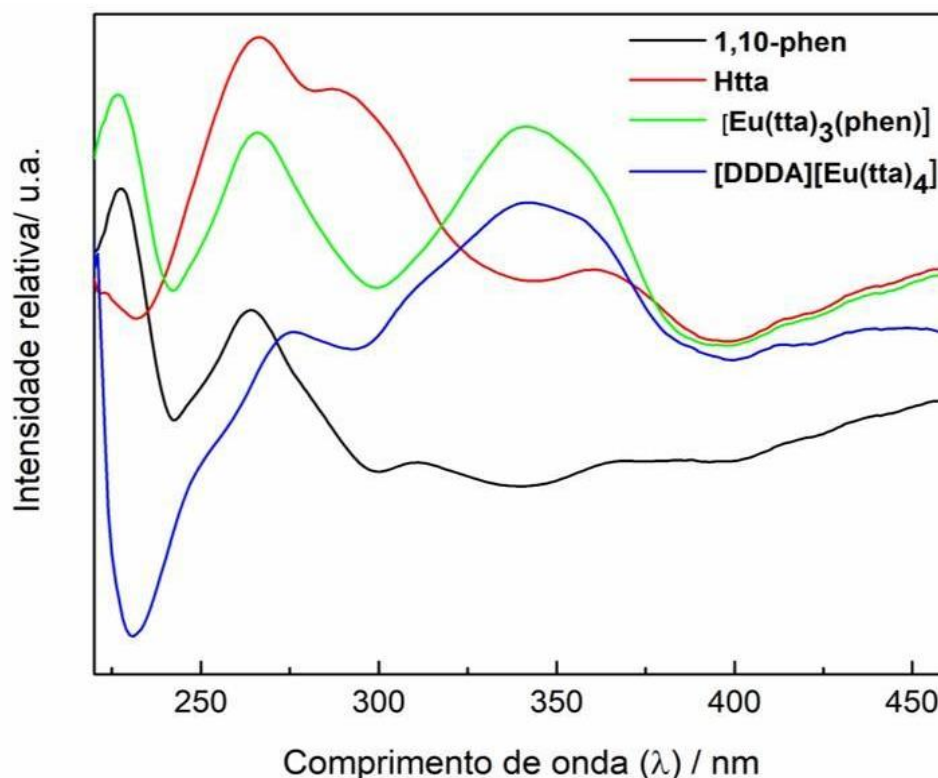
Modos normais de vibração	$\nu(\text{OH})$	$\nu_s(\text{C=O})$ $\nu_{as}(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{as}(\text{CF}_3)$	$\nu_s(\text{C-F})$	$\nu_{\text{Eu-O}}$
Na(tta)	3500	1670 1615	1535	1490 1510	1277	1120 1177	-
[Eu(tta) ₃ (phen)]	-	- 1600	1535	1520 1500	1230	1123 1187	460
DDDA[Eu(tta) ₄]	-	- 1605	1535	1520 1500	1280	1180 1130	460

Fonte: (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; LIANG; SCHMITSCHEK; TRIAS, 1970).

5.1.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis EAS)

Na **Figura 12** são mostrados os espectros eletrônicos de absorção dos ligantes e dos complexos em solução etanólica. O ligante 1,10-fenantrolina apresenta absorções em 230 nm e 260 nm, referentes a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). Estas transições também aparecem no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (linha verde). No espectro do ligante Htta (linha vermelha) as absorções referentes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofeno e $n \rightarrow \pi^*$ do grupo $\text{C}=\text{O}$ aparecem entre 250 e 330 nm, o formato da banda indica a presença de ambas as formas, enólica e cetônica, devido ao equilíbrio ceto-enólico da β -dicetona. Em ambos os complexos, ocorre o deslocamento batocrômico da transição $n \rightarrow \pi^*$ do ligante tta, em 300 nm no ligante na forma livre, e 345 nm nos complexos.

Figura 12 - Espectros de absorção eletrônica na região do Uv-Vis de soluções dos ligantes Htta, 1,10-phen e dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ registrados na região entre 230 e 450 nm.

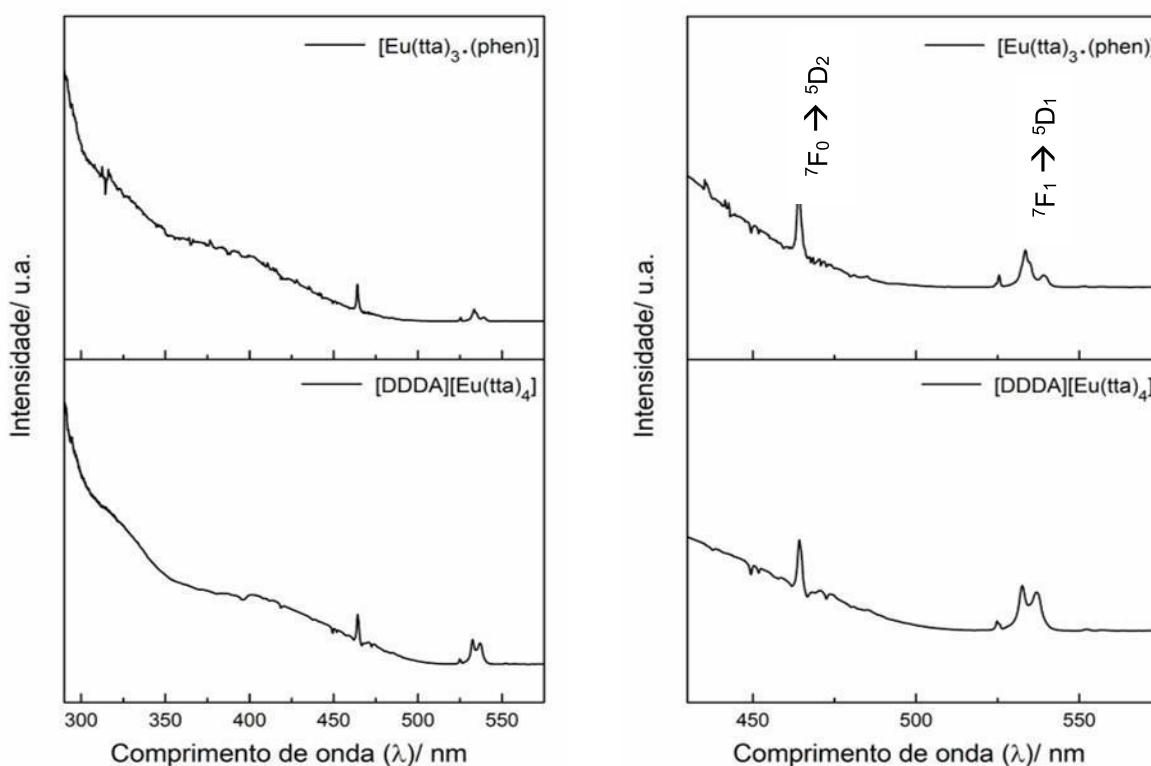


Fonte: própria autora (2021).

5.1.4 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação no ultravioleta (UV-PLS)

Os espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ são mostrados na **Figura 13**, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{em.}} = 612 \text{ nm}$). Ambos apresentam uma larga absorção na região entre 290 e 400 nm proveniente de transições intra-configuracionais dos ligantes ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$) e são observadas as transições do íon európio(III) em 464 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$) e 532 nm ($^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$), ampliadas na figura à direita.

Figura 13 - Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{DDDA}][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ na região entre 230 e 575 nm, e ampliado entre 430 e 575 nm, ($\lambda_{\text{em.}} = 612 \text{ nm}$).

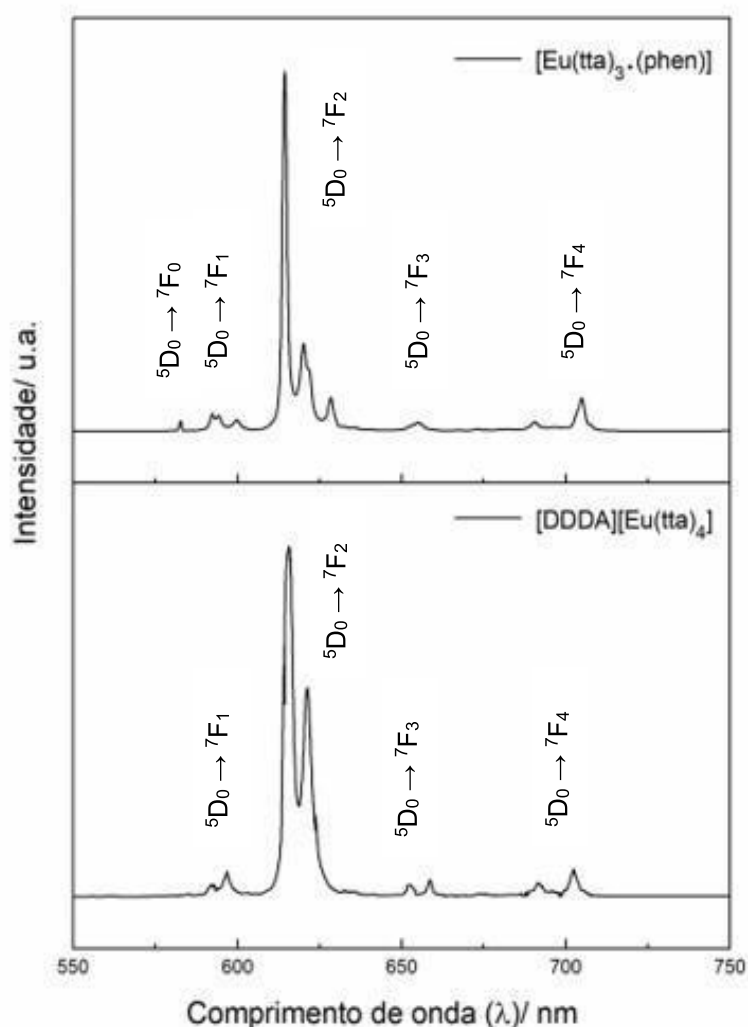


Fonte: Própria autora (2021).

Na **Figura 14** são apresentados os espectros de emissão dos complexos, coletados com excitação em 394 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$). A transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

apresenta intensidade mais elevada que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que o európio ocupa um sítio não centrossimétrico nos dois casos (BINEMMANS, 2015). De acordo com Huang Z. *et. al.* (1999) o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ possui estrutura cristalina triclinica, de baixa simetria, configurando uma geometria antiprismo quadrado distorcida. A baixa simetria contribui para o relaxamento das regras de seleção, e resulta no aparecimento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (proibidas pela regra de seleção de ΔJ) que surgem devido ao efeito de mistura de J dos níveis 7F_0 e 7F_3 com os níveis 7F_J ($J = 2, 4$ e 6) (BINNEMANS, 2015).

Figura 14 - Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[(\text{DDDA})][\text{Eu}(\text{tta})_4]$ na região entre 550 e 750 nm, ($\lambda_{\text{ex.}} = 394$ nm).



Fonte: Própria autora (2021).

No espectro do complexo [DDDA][Eu(tta)₄] o número de linhas observado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é menor, indicando que o complexo tetrakis é mais simétrico em relação ao complexo ternário. A presença de ligantes iguais na esfera de coordenação do íon contribui para um ambiente mais simétrico, porém, de acordo com Chen et. al. (1998), o ânion [Eu(tta)₄]⁻ possui a simetria antiprisma quadrado distorcida, a mesma relatada para o complexo [Eu(tta)₃(phen)]. A presença do contra-íon [DDDA]⁺ contribui para o aumento da distorção do antiprisma quadrado (ADATI *et al.*, 2019). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é ausente no espectro de emissão, mas um estudo mostra que em espectros obtidos à baixa temperatura (77 K) é possível identificar mais de uma linha para esta transição (ADATI, 2010, p.61), indicando a presença de mais de um sítio de simetria para o composto. Na **Tabela 7** são mostradas as regiões do espectro eletromagnético em que ocorreram as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ dos complexos.

Tabela 7 - Regiões das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ observadas nos espectros de emissão dos complexos [Eu(tta)₃(phen)] e [DDDA][Eu(tta)₄]

Transição	Região/ nm	
	[Eu(tta) ₃ (phen)]	[DDDA][Eu(tta) ₄]
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580-585	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590-605	590-605
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	614-630	614-630
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650-667	650-668
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695-705	695-705

Fonte: Própria autora (2021).

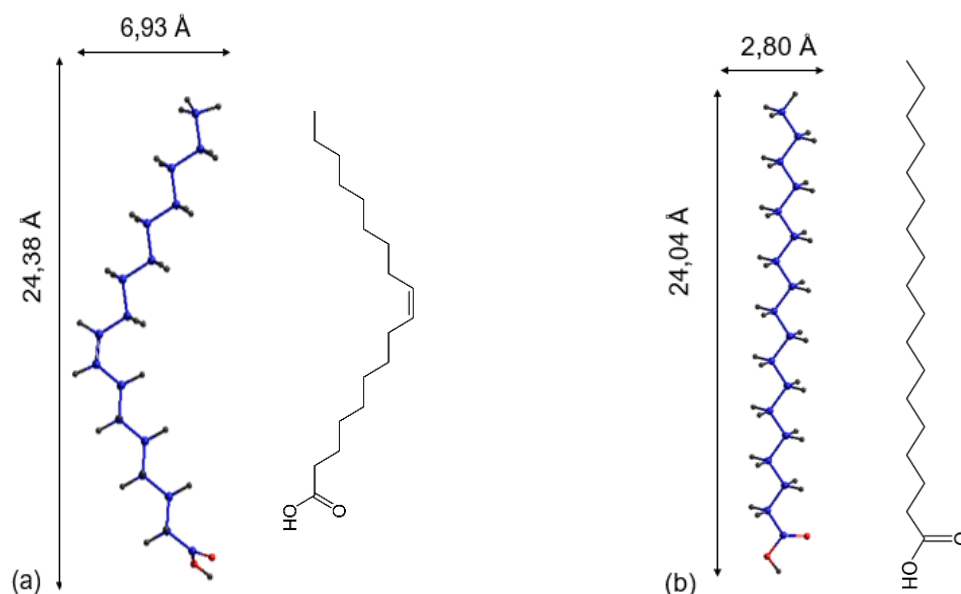
5.2 Estudo e caracterização de filmes de Langmuir

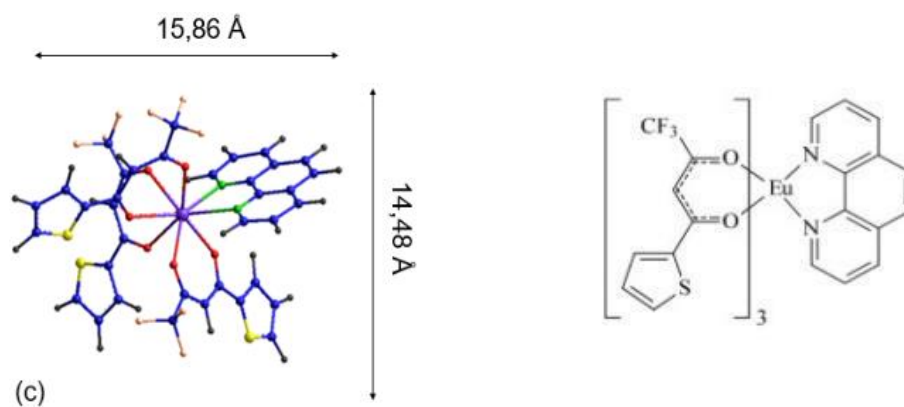
O estudo e caracterização de filmes de Langmuir foram realizados por isotermas de pressão de superfície versus área molecular ($\pi \times A$), medidas de espectros de fotoluminescência *in situ* (UV-PLS *in situ*) na cuba de Langmuir-Blodgett, curvas de estabilidade, e curvas de histerese (com três ciclos de compressão/descompressão) dos filmes.

5.2.1 Estudo dos filmes mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] e AE:[Eu(tta)₃(phen)]

Os ácidos oleico (a) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) e esteárico (b) ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) são ácidos graxos homólogos com 18 átomos de carbono, o grupo carboxílico está localizado no final das cadeias e forma a cabeça hidrofílica das moléculas, conferindo a característica anfifílica comum ao grupo dos surfactantes. O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, apesar de conter grupos de caráter polar nos ligantes, tem comportamento preponderantemente hidrofóbico. As áreas dos surfactantes e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (c) foram estimadas com auxílio dos modelos semi-empíricos Sparkle / AM1 (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2005) implementado no programa Mopac2009 (STEWART, 2009). O programa simula o estado de menor energia da molécula no vácuo. As geometrias obtidas para os surfactantes e o complexo são mostradas na **Figura 15**, ao lado de suas fórmulas estruturais.

Figura 15 - Fórmulas estruturais e áreas moleculares estimadas no vácuo, no estado de menor energia, dos surfactantes ácido oleico (a) ácido esteárico (b), e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ (c).





Fonte: Própria autora (2021).

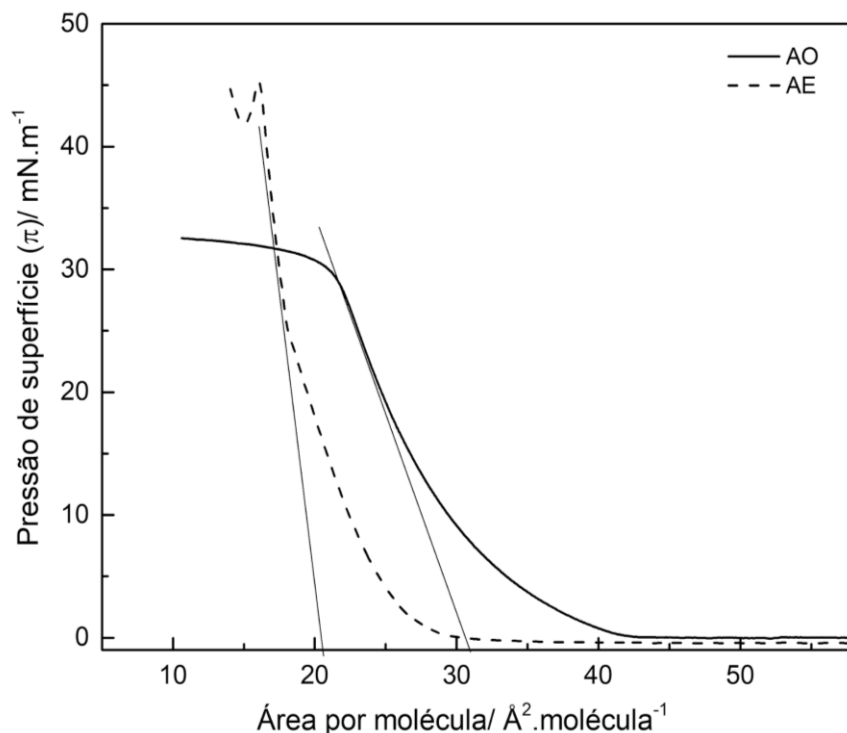
Os filmes de Langmuir dos surfactantes AO e AE foram preparados utilizando-se 50 μL de solução ($1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). A área ocupada por molécula é calculada segundo a **Equação 4**, onde A_c corresponde à área total da cuba, n é o número de mols e N_A é o número de Avogadro.

$$\text{Área por molécula} = \frac{A_c}{n \cdot N_A} \quad \text{Equação 4}$$

A área da mini cuba de Langmuir-Blodgett possui 243 cm^2 , ou $2,43 \times 10^{18} \text{ \AA}^2$. O número de moléculas do surfactante espalhadas na cuba corresponde à $4,21 \times 10^{16}$, substituindo esses valores na fórmula determina-se a área inicial ocupada por molécula ($57,6 \text{ \AA}^2$), a qual é registrada no início das isotermas.

O ácido esteárico é um reagente padrão utilizado no preparo de filmes de Langmuir, pois ele apresenta uma isoterma com as transições de fases bem definidas, e possui estabilidade na interface ar-líquido (ROBERTS, 1990; PETTY, 1996). Na **Figura 16** são mostradas as isotermas dos ácidos esteárico e oleico.

Figura 16 - Isotermas (π -A) dos surfactantes ácido esteárico (AE) e ácido oleico (AO).

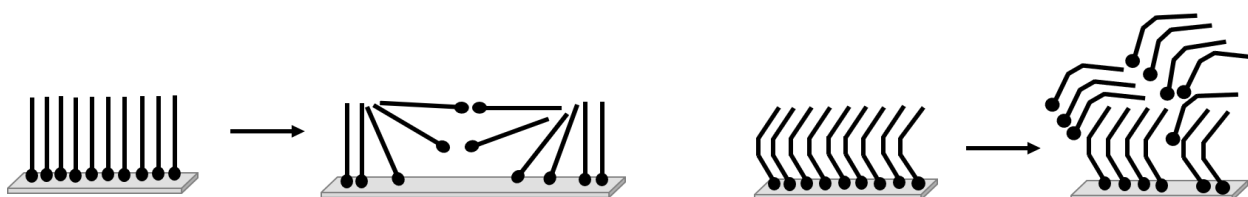


O ácido esteárico possui um comportamento rígido da monocamada, isto é, as mudanças nas inclinações das curvas são nítidas, onde as fases gasosa, líquida-extendida e líquida condensada são bem definidas na isoterma. A mudança na inclinação da curva, em $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, sinaliza o início da fase líquida condensada. O colapso do filme ocorre na pressão de $45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, momento em que a pressão exercida na monocamada causa a sobreposição das moléculas, formando um filme de multicamadas desorganizadas na interface.

Embora o ácido oleico seja homólogo do ácido esteárico, as isotermas de ambos apresentam diferenças visíveis. A presença da ligação dupla na posição cis da molécula do ácido oleico provoca a curvatura da cadeia carbônica, que é determinante nas propriedades mecânicas do filme. A cadeia curvada possibilita a interação entre as moléculas a uma distância maior, em 42 Å^2 , no entanto, essa interação é muito mais fraca quando comparada com seu homólogo de cadeia saturada, com as transições de fase tênues. A monocamada nunca alcança a fase líquida condensada, muda do estado gasoso para líquido-expandido e finalmente, a uma pressão de $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ forma uma

estrutura de multicamadas frouxas, referente à região de platô após o colapso do filme. Os estágios de formação dos filmes de Langmuir dos surfactantes é ilustrado na **Figura 17**. A reta tangente ao colapso das curvas indica a área mínima ocupada por molécula no filme monomolecular, AO em $33 \text{ \AA}^2$ e AE em $21,2 \text{ \AA}^2$, estes resultados estão próximos aos valores relatados na literatura (DAVIES; RIDEAL; 1963; SHAH; KANICKY; 2002).

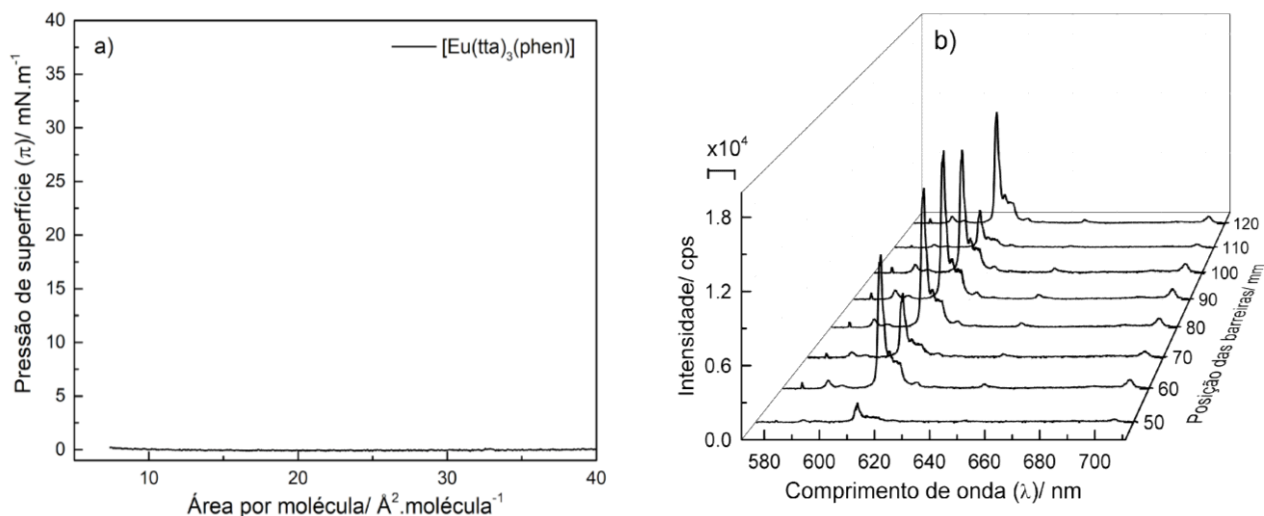
Figura 17 - Ilustração das moléculas no momento de colapso dos filmes dos surfactantes ácido esteárico (à esquerda) e ácido oleico (à direita).



Fonte: Própria autora (2021).

A isoterma do filme de Langmuir preparado a partir de $100 \mu\text{L}$ do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ puro na interface, é mostrada na **Figura 18 (a)**. Devido à ausência do caráter anfifílico no complexo, a compressão do filme interfacial não resulta na formação de fases mais condensadas e permanece na pressão de superfície próxima à 0 mN.m^{-1} durante todo o experimento. Na **Figura 18 (b)** são mostrados os espectros de emissão do filme, coletados *in situ* com a instrumentação descrita no item 4.5.1. O gráfico mostra a relação da intensidade de emissão luminescente em função da compressão do filme de Langmuir. Esta relação não é crescente, indicando que ocorre a formação de aglomerados de diversos tamanhos, sem uma organização na interface ar-líquido.

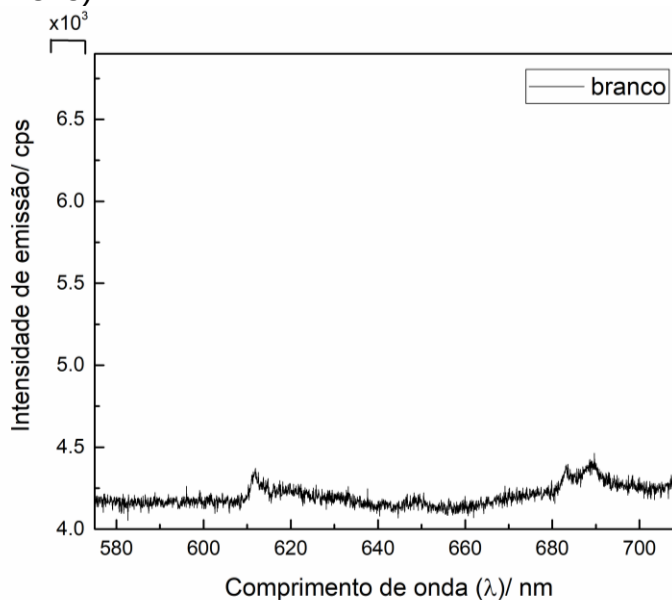
Figura 18 - Isoterma do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ puro (a). Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ coletados *in situ* durante a compressão do filme ($\lambda_{\text{exc.}} = 325$) (b).



Fonte: Própria autora (2021).

A subfase saturada com Htta, phen e apresenta o espectro de emissão característico do íon $\text{Eu}(\text{III})$ e uma baixa relação sinal/ruído, mostrado na **Figura 19**.

Figura 19 – Espectro de emissão da subfase aquosa saturada com Htta, phen e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 325$).



Fonte: própria autora (2021).

Após a realização dos experimentos com os componentes puros, estudou-se o efeito de diferentes quantidades da solução do complexo (10, 20, 30, 40 e 50 μL) misturadas em 50 μL de solução de surfactante (AO/AE), ambos em concentração $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os dados fornecidos ao software do equipamento, que gerou o cálculo da área ocupada por molécula, foram apenas do surfactante no intuito de estimar experimentalmente a área ocupada pelos complexos no filme de Langmuir.

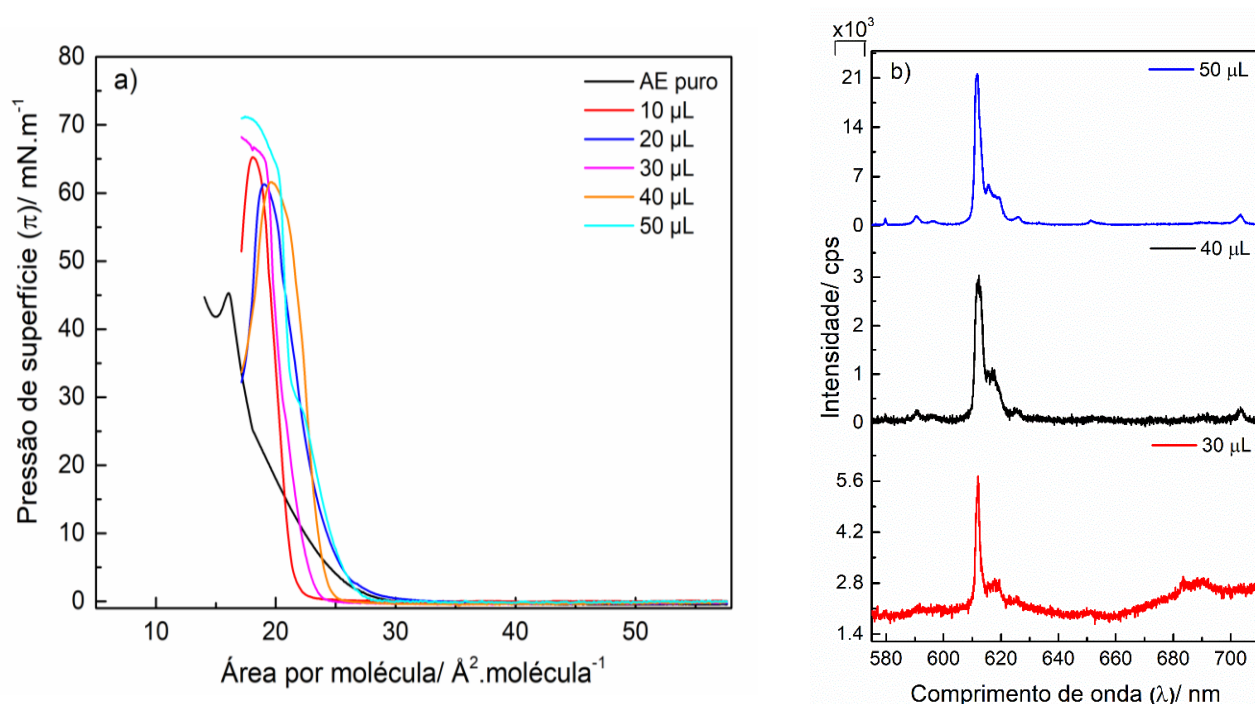
A equação utilizada para a determinação da área é mostrada abaixo, onde x_a se refere à fração molar de complexo na mistura:

$$A_{\text{total}} = A_{\text{surf}} + x_a \cdot A_{\text{complexo}}$$

Equação 5

Na **Figura 20 (a)** são mostradas as isotermas do surfactante ácido esteárico e suas misturas com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. Os espectros de emissão dos filmes com 30, 40 e 50 μL de solução de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ são mostrados na **Figura 19 (b)**.

Figura 20 - Isotermas (π -A) do surfactante ácido esteárico (AE) e suas misturas com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ **(a)**. Espectros de emissão dos filmes mistos complexo/surfactante, com 30, 40 e 50 μL de solução de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ **(b)**.



Fonte: Própria autora (2021).

A adição gradativa da solução de complexo aumentou de maneira significativa a pressão de colapso dos filmes, de 45 para 65 mN.m⁻¹, e causou um pequeno aumento das áreas ocupadas por molécula, apresentadas na **Tabela 8**. A extrapolação das retas tangentes ao eixo x (área por molécula) das isotermas dos filmes mistos indicam a área mínima ocupada por molécula, substituindo este valor na **Equação 5**, juntamente com o valor da área molecular mínima do surfactante (21,2 Å²), é possível calcular a área ocupada pelo complexo na interface.

Tabela 8 - Adição gradativa da solução de [Eu(tta)₃(phen)] em 50 µL de solução de AE.

Volume de solução de [Eu(tta) ₃ (phen)] (µL)	Área total (Å ² ·molécula ⁻¹)	Fração molar do complexo	Área do complexo (Å ² ·molécula ⁻¹)
10	21,8	0,2	3
20	25	0,4	9,5
30	23,2	0,6	3,7
40	25,8	0,8	5,7
50	25,2	1	4

Fonte: própria autora (2021).

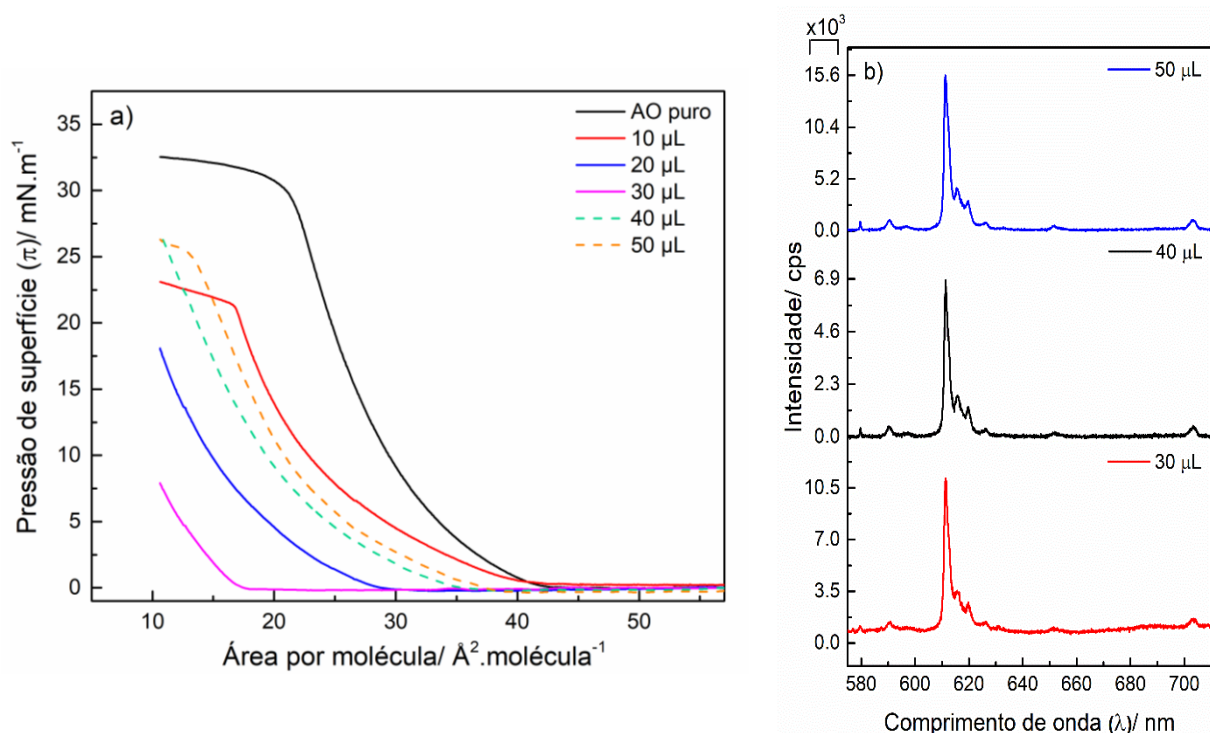
O pequeno valor de área molecular encontrada para o complexo indica que deve ocorrer a precipitação do material na interface, visto que o mesmo possui caráter hidrofóbico. A pressão de colapso atinge um valor maior em relação ao surfactante puro em todos os filmes mistos, indicando que os complexos diminuem a repulsão cabeça-cabeça dos surfactantes. Fato semelhante ocorreu em experimentos que relatam o efeito da adição de sais tais como MgCl₂, CdCl₂ e TbCl₃ em subfases aquosas durante o preparo de filmes com ácidos graxos, e mostram que a interação do íon metálico com os grupos carboxilatos causam o aumento na pressão de colapso dos filmes (LINDÉN; ROSENHOLM, 1995). De maneira análoga, neste caso pode-se atribuir a interação intermolecular do grupo CF₃ do complexo com o grupo COOH do AE como responsável pela diminuição da repulsão eletrostática entre os surfactantes.

Nos espectros de emissão mostrados na **Figura 20 (b)**, o filme misto com 30 µL de solução de complexo (em vermelho) apresentou sinais de emissão e ruído, decorrentes de regiões da interface preenchidas por domínios de surfactantes. No filme com 40 µL (em azul) o espectro também apresentou os sinais de ruído, porém, sem a

emissão decorrente da subfase aquosa (660 – 715 nm), indicando que os centros luminescentes estavam espalhados em toda a extensão da interface. No filme misto com 50 μL (em azul), o espectro de emissão mostrou uma melhor definição das linhas das transições do íon európio, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (590 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700 nm).

Nas isotermas dos filmes mistos AO/complexo, mostradas na **Figura 21 (a)**, a presença dos complexos causou a diminuição das áreas ocupadas por molécula, e estendeu a fase gasosa dos filmes de maneira crescente e regular, com a adição de 10, 20 e 30 μL da solução de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. Este resultado mostrou que as interações entre os componentes causam a redução da área molecular mínima do surfactante.

Figura 21 - Isotermas (π -A) do surfactante ácido oleico (AO) e suas misturas com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ **(a)**. Espectros de emissão dos filmes mistos complexo/surfactante, com 30, 40 e 50 μL de solução de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ **(b)**.



Fonte: Própria autora (2021).

A formação de fases mais condensadas nos filmes depende da interação vertical entre as cadeias hidrofóbicas dos surfactantes, portanto, a diminuição da pressão de

colapso dos filmes (ou a sua ausência) indicam o enfraquecimento da interação entre as cadeias hidrofóbicas. Diferentemente das isotermas dos filmes mistos AE/complexo, os filmes com AO não apresentaram um aumento na pressão de colapso, sugerindo que este efeito está relacionado com uma interação horizontal entre o surfactante e os anéis aromáticos do complexo. O ácido oléico possui o grupo carboxílico, capaz de interagir com o grupo CF_3 da betadiketona, mas além disso, pode ocorrer a interação π - π entre os anéis aromáticos dos ligantes do complexo (fenantrolina e Htta) e a ligação π da cadeia carbônica do surfactante.

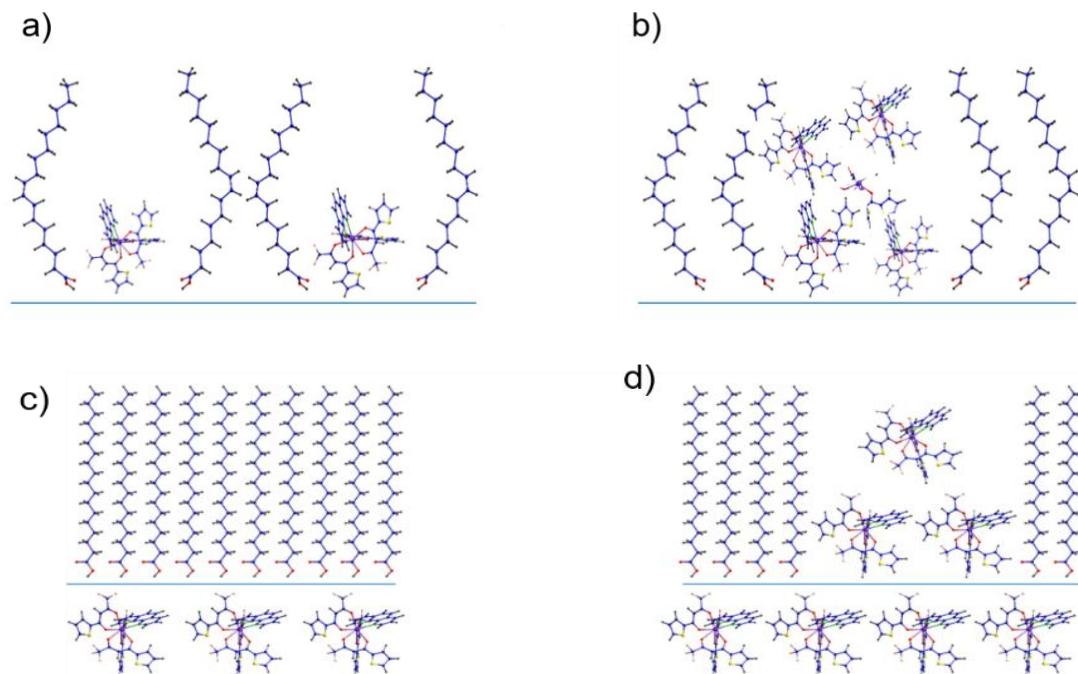
Os filmes mistos preparados com a adição de 40 e 50 μL de solução do complexo estão representados na figura em linhas tracejadas. Nestas proporções, a maior quantidade de complexo induziu à interação complexo-complexo, formando aglomerados na interface, que foram circundados pelos surfactantes. Desta forma, uma menor quantidade de surfactante interage horizontalmente com os complexos, possibilitando a auto-organização da monocamada e a formação de fases mais condensadas do filme.

Os espectros de emissão dos filmes com 30, 40 e 50 μL de solução, mostrados na **Figura 21 (b)**, apresentaram perfis semelhantes, indicando que os centros luminescentes estão distribuídos por toda a extensão da interface nestes sistemas mistos. Este resultado sugere que a interação π - π é responsável por evitar a formação de domínios apenas de surfactante, como ocorreu com o ácido esteárico.

Comparando o efeito da mistura para ambos os surfactantes, pode-se concluir que a ligação π tem um papel importante na interação entre os componentes, de modo que o AO interage preferencialmente com os complexos, diminuindo as interações de van der Waals entre as cadeias, e estendendo seu estado gasoso durante a compressão do filme. No caso do ácido esteárico, a interação deve ocorrer apenas entre os grupos hidrofílicos COOH e CF_3 .

A **Figura 22** ilustra as prováveis interações que ocorrem entre os componentes nos filmes de Langmuir mistos AO,AE:[Eu(tta)₃(phen)], com 10, 20 e 30 μL de solução de complexo **(a)** e **(c)**, e os filmes com 40 e 50 μL **(b)** e **(d)**.

Figura 22 - Ilustrações de possíveis arranjos dos componentes dos filmes de Langmuir mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] (a), (b) e AE:[Eu(tta)₃(phen)] (c), (d).



Fonte: Própria autora (2021).

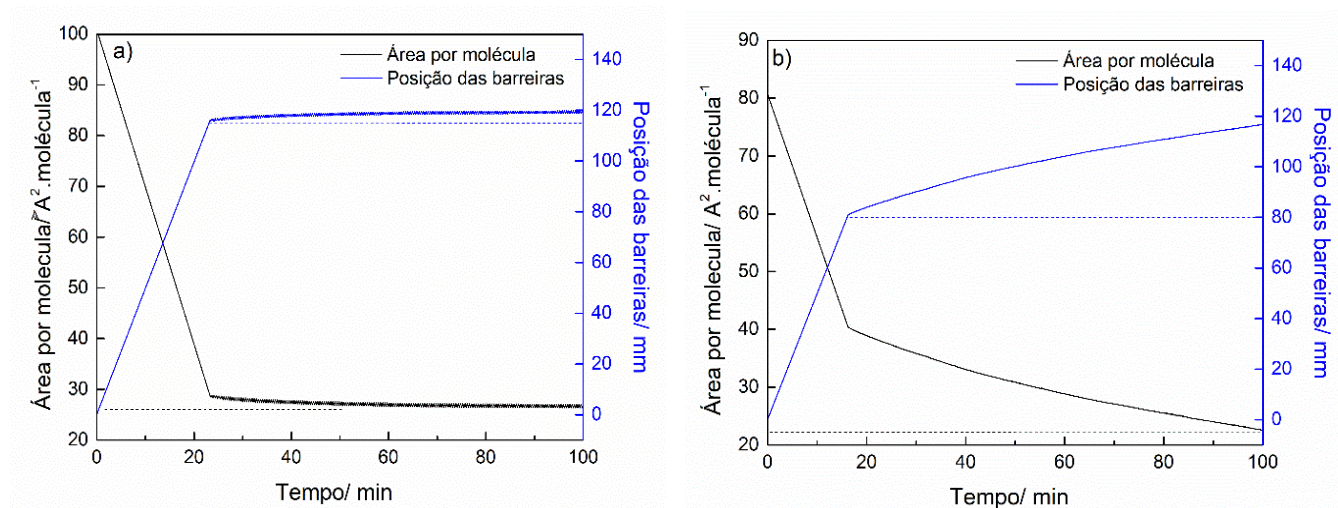
Aumentando-se a proporção de centros emissores em ambos os filmes mistos, os espectros apresentaram uma melhor definição das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu(III). A combinação das propriedades de organização do filme (isoterma de fases) com as propriedades espectroscópicas (medidas de luminescência *in situ*), definiram a escolha dos filmes a serem estudados neste trabalho. Foram selecionados os filmes mistos AO,AE:[Eu(tta)₃(phen)], nas proporções 1:1, onde avaliou-se propriedades relacionadas à estabilidade, reversibilidade e os parâmetros de intensidade de emissão do íon Eu(III).

5.2.2 Estabilidade dos filmes de Langmuir mistos

A estabilidade do filme de Langmuir é avaliada fixando-se a pressão de superfície e medindo-se a variação da posição das barreiras neste período. Uma grande variação da área total indica a perda do material para a subfase, ou a aproximação das moléculas na interface, ambos os efeitos diminuem a estabilidade do filme. Na **Figura 23** são

mostrados os gráficos de estabilidade dos filmes dos surfactantes ácido esteárico **(a)**, $\pi = 17 \text{ mN.m}^{-1}$ e ácido oleico **(b)** em pressão fixa de $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, ambos registrados por um período de 100 minutos.

Figura 23 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir de ácido oleico (a), $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, e ácido esteárico (b), $\pi = 17 \text{ mN.m}^{-1}$

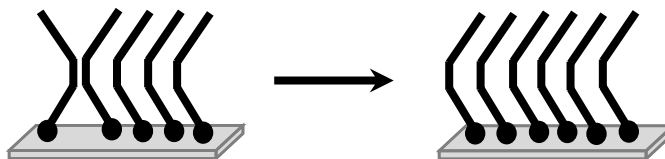


Fonte: Própria autora (2021).

O filme de ácido esteárico apresentou pouca variação na posição das barreiras, corroborando a alta estabilidade do surfactante. O filme de ácido oleico mostrou uma variação de 40 mm na posição das barreiras durante a medida, indicando a perda do material para a subfase e/ou a reorganização das moléculas na interface. Esta diferença no comportamento dos ácidos graxos mostra que a insaturação no ácido oleico é responsável pela diminuição da estabilidade do filme, visto que ambos são homólogos.

A baixa estabilidade do filme de ácido oleico se deve principalmente aos movimentos de reorganização das moléculas, ilustrados na **Figura 24**, visto que as cadeias dobradas interagem mais fracamente umas com as outras e isto possibilita uma maior movimentação da monocamada.

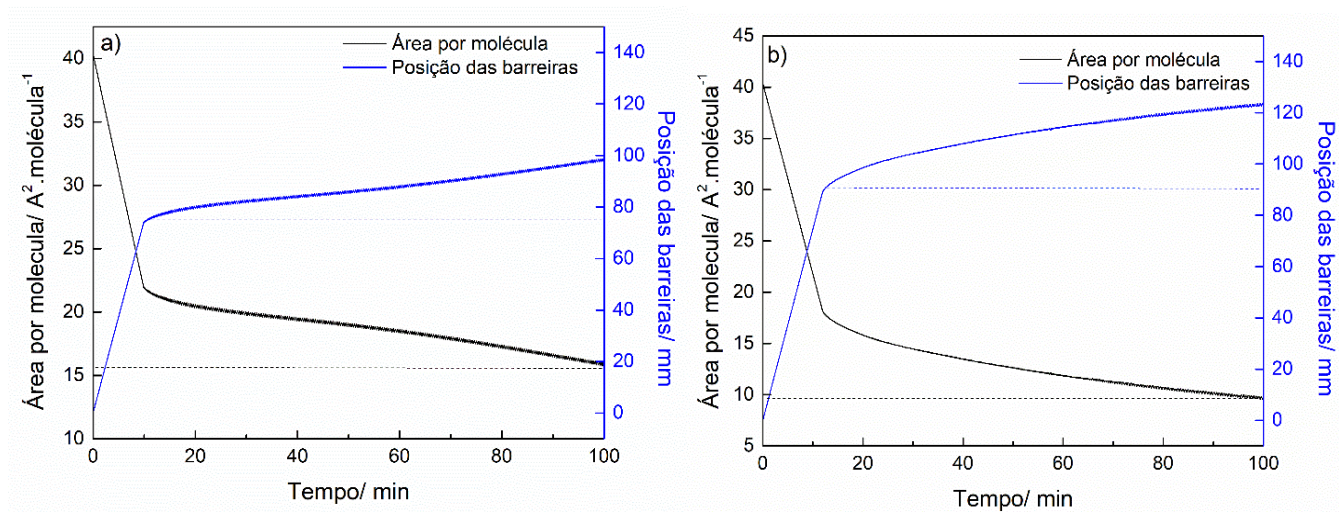
Figura 24 - Ilustração da reorganização das moléculas de ácido oleico na interface.



Fonte: Própria autora (2021).

A curva de estabilidade do filme misto AE:[Eu(tta)₃(phen)] é mostrada na **Figura 25 (a)**. A presença do complexo diminui a estabilidade do filme durante o tempo (variação de 23 mm na posição das barreiras), indicando que a interação complexo/surfactante causa a reorganização e aproximação das moléculas na interface. No filme misto AO:[Eu(tta)₃(phen)], mostrado na **Figura 25 (b)**, observa-se que o filme é mais estável em comparação ao filme do surfactante puro, visto que as barreiras apresentaram uma menor variação (30 mm). Este resultado mostra que a interação AO/[Eu(tta)₃(phen)] inibe o processo de reorganização do surfactante na interface.

Figura 25 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)], $\pi = 17 \text{ mN.m}^{-1}$ (a) e AO:[Eu(tta)₃(phen)], $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ (b).



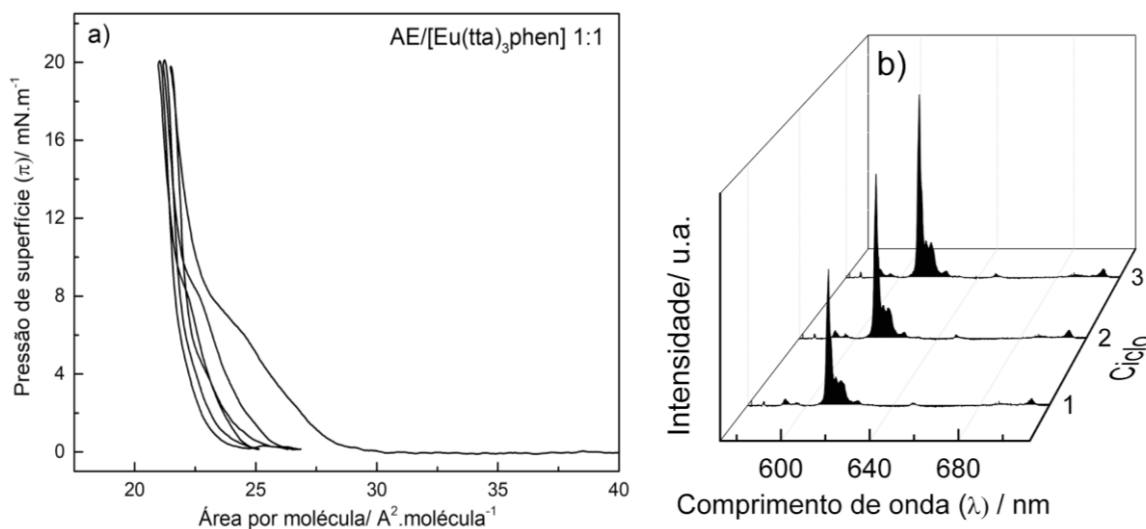
Fonte: Própria autora (2021).

5.2.3 Reversibilidade dos filmes de Langmuir mistos

As curvas de histerese avaliam a reversibilidade das interações dos componentes nos filmes, neste estudo foram realizados três ciclos completos de compressão/descompressão nos filmes mistos surfactante/complexo.

As curvas de histerese do filme AE:[Eu(tta)₃(phen)] são mostradas na **Figura 26 (a)**, que mostra a diminuição da área por molécula entre os ciclos de histerese, indicando a formação de interações irreversíveis entre os estágios de compressão e descompressão do filme, no entanto, estas interações não afetam o perfil do espectro de emissão, mostrado na **Figura 26 (b)**, que aumenta de intensidade de emissão durante a realização dos ciclos.

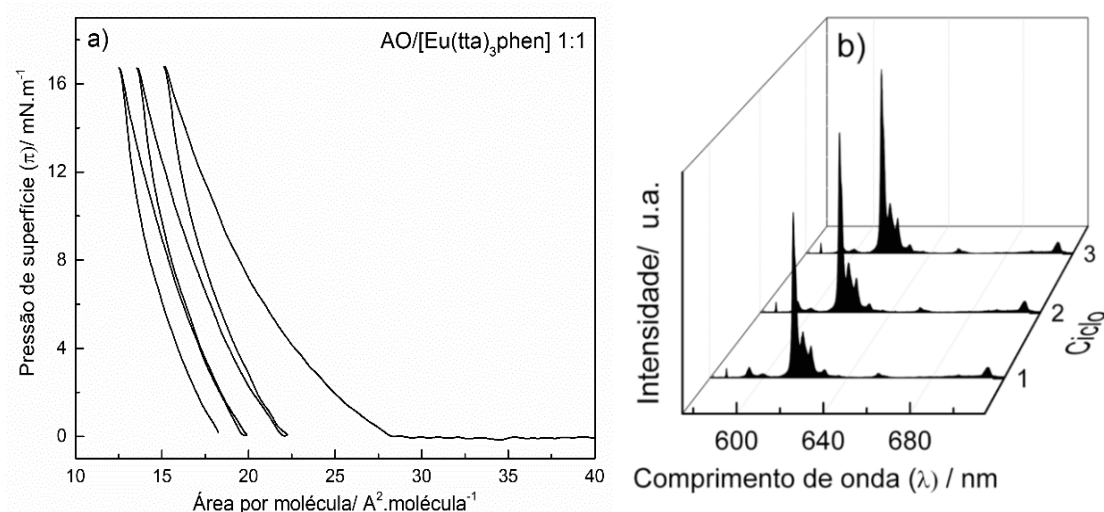
Figura 26 - Curvas de histerese (a) e espectros de emissão (b) correspondentes a cada ciclo de histerese dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)].



Fonte: Própria autora (2021).

Na **Figura 27 (a)** são mostradas as curvas de histereses do filme AO:[Eu(tta)₃(phen)], que apresentam o comportamento semelhante àquele verificado com o surfactante AE, porém, neste caso a diminuição da área por molécula foi maior, indicando que há mais interações irreversíveis durante os ciclos neste sistema. Os espectros de emissão de cada ciclo são apresentados na **Figura 27 (b)**.

Figura 27 - Curvas de histerese (a) e espectros de emissão (b) correspondentes à cada ciclo de histerese dos filmes de Langmuir mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1.

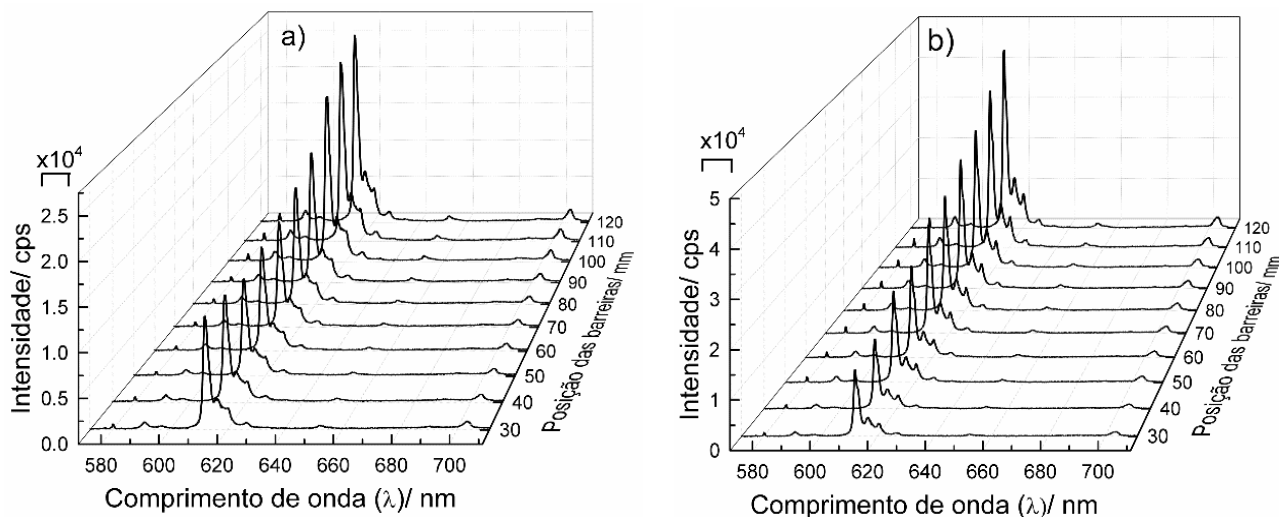


Fonte: Própria autora (2021).

5.2.4 Parâmetros de luminescência dos filmes de Langmuir mistos

Os espectros de fotoluminescência *in situ* dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)] e AO:[Eu(tta)₃(phen)] são mostrados nas **Figuras 28 (a) e (b)**, respectivamente. Para estes sistemas, o aumento da intensidade de emissão é regular e os espectros apresentam uma melhor definição em relação o filme contendo somente o complexo (**Figura 19b**), sendo possível observar os desdobramentos da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Figura 28 - Espectros de emissão coletados *in situ* dos filmes de Langmuir mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)] **(a)** e AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1 **(b)**, ($\lambda_{\text{ex.}} = 325 \text{ nm}$).

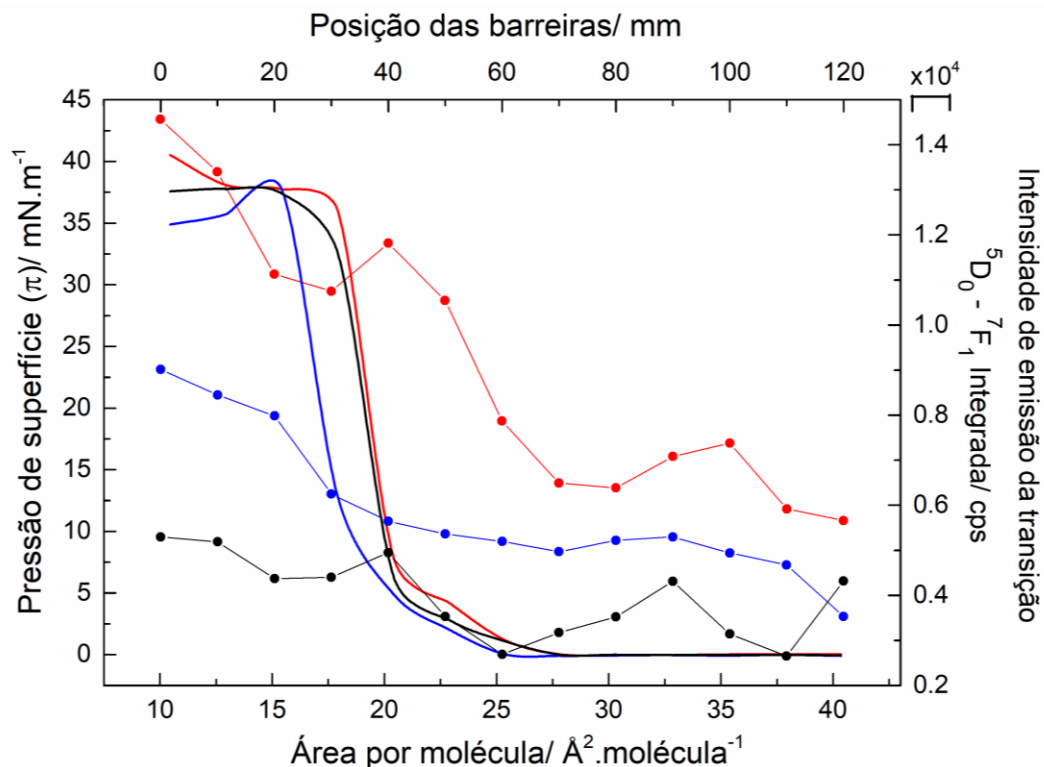


Fonte: Própria autora (2021).

O gráfico apresentado na **Figura 29** mostra as isotermas do filme misto AE:[Eu(tta)₃(phen)], realizadas em triplicata, em função da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. As isotermas apresentaram reprodutibilidade, ao passo que o mesmo não foi verificado nas medidas de emissão *in situ*. Este resultado mostra que a concordância nas curvas de isotermas não garante a mesma organização do material luminescente nos experimentos, como foi sugerido por autores que estudaram este sistema (ZHANG *et al.*, 1997). A imiscibilidade que ocorre entre os componentes deste filme misto, como esperado, afeta a reprodutibilidade dos experimentos.

A intensidade de emissão da transição está relacionada com a concentração de centros emissores por área, que se tornou mais sensível na formação das fases mais condensadas do filme apenas na curva em vermelho. As isotermas em azul e preto apresentaram pouca variação de intensidade de emissão. Estes resultados mostram que a formação do filme não induziu a aproximação homogênea dos centros emissores na interface.

Figura 29 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AE:[Eu(tta)₃(phen)] sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em função da área molecular.



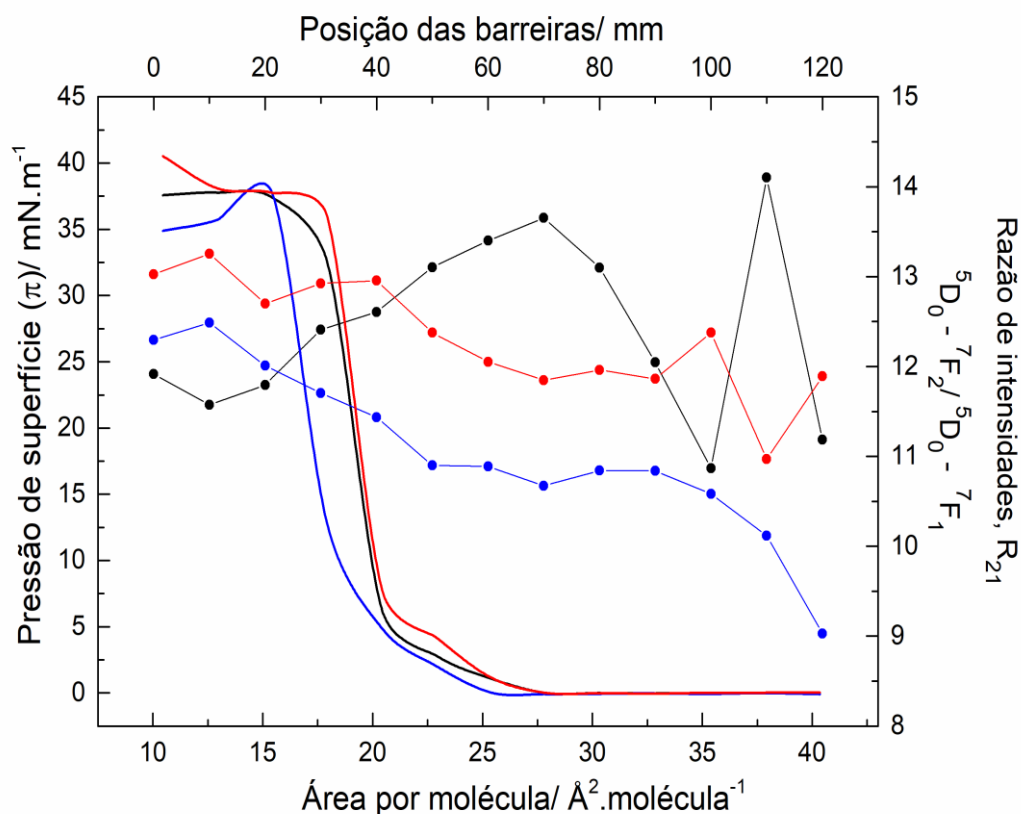
Fonte: Própria autora (2021).

A mudança do ambiente químico ao redor do íon európio durante a compressão do filme foi avaliada pelo cálculo do parâmetro R_{21} , definido como a razão entre as áreas integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ por $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A intensidade da linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ depende da simetria local ao redor dos íons Eu(III), e da concentração de centros emissores por área, enquanto a intensidade da linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ depende somente da concentração. A intensidade relativa dessas duas transições caracterizam o íon európio como sonda espectroscópica, pois o aumento de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que é uma transição de dipolo elétrico (DE), é indicativo de diminuição de simetria ao redor do íon (BINEMMANS, 2015).

A **Figura 30** mostra a relação entre as isotermas ($\pi \times A$) e a variação da razão de intensidades (R_{21}). Os diferentes valores do parâmetro no início das curvas de isotermas estão relacionados com ambientes que possuem graus de simetria distintos ao

redor do íon. Nas curvas que estão em azul e vermelho é verificada uma tendência de aumento do valor de R_{21} durante a formação dos filmes, que diminui quando os filmes atingem o estado condensado. O aumento no valor de R_{21} indica a diminuição da simetria ao redor do íon. Na curva em preto a variação do parâmetro apresentou um comportamento randômico, em que não há uma relação direta com as mudanças de fases da isoterma.

Figura 30 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AE:[Eu(tta)₃(phen)] sobrepostas à variação do parâmetro R_{21} em função da área molecular.

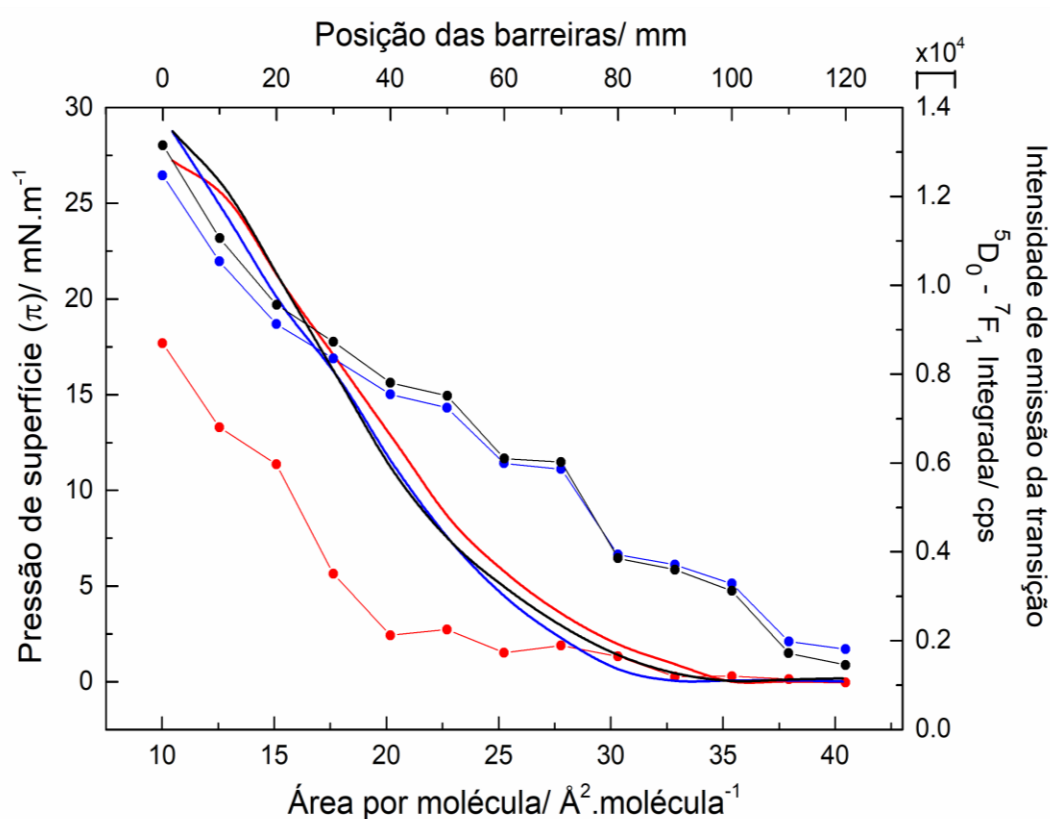


Fonte: Própria autora (2021).

A **Figura 31** apresenta a variação da intensidade de emissão integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, em função da área molecular do filme misto AO:[Eu(tta)₃(phen)]. Em todos os experimentos é observado um aumento sensível na intensidade de emissão com a formação das fases dos filmes, sugerindo a aproximação homogênea dos centros emissores. A diferença no valor absoluto da intensidade, observada na medida em vermelho, indica uma menor concentração de centros emissores neste filme, que pode

ser decorrente da formação de aglomerados com áreas diferentes àqueles das outras medidas.

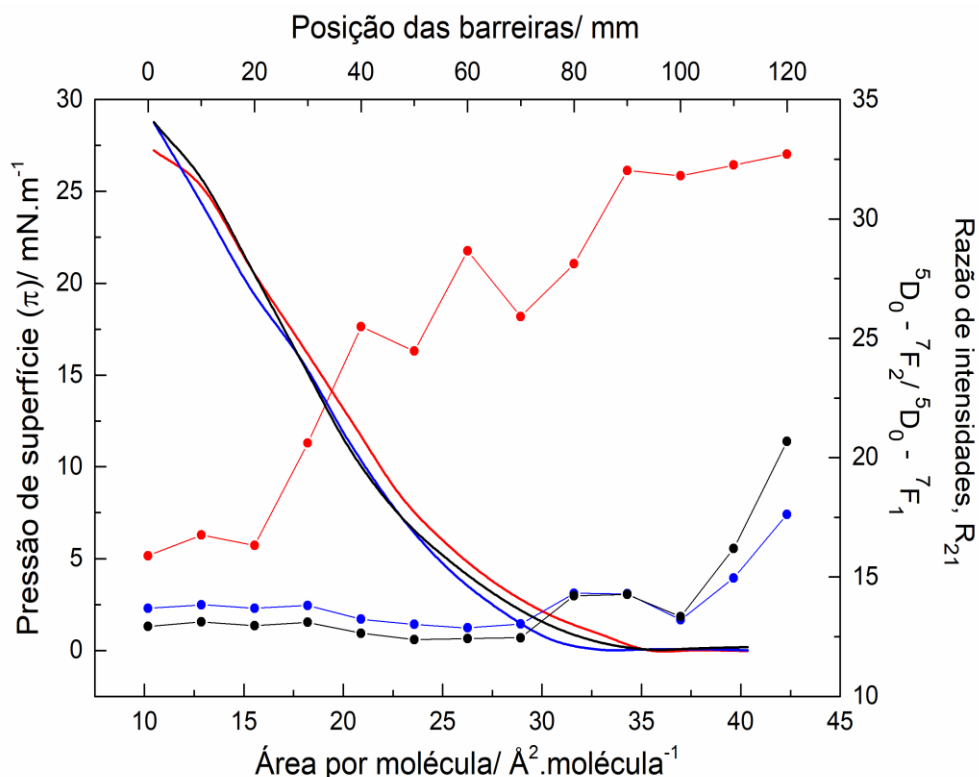
Figura 31 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes AO:[Eu(tta)₃(phen)] sobrepostas à variação da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, em função da área molecular.



Fonte: Própria autora (2021).

A variação do parâmetro R_{21} em função da área por molécula dos filmes mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] é mostrada na **Figura 32**. Nestes casos ocorreu a diminuição de R_{21} , indicando o aumento da simetria ao redor do íon európio.

Figura 32 - Isotermas ($\pi \times A$) dos filmes mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] sobrepostas à variação do parâmetro R_{21} em função da área por molécula.

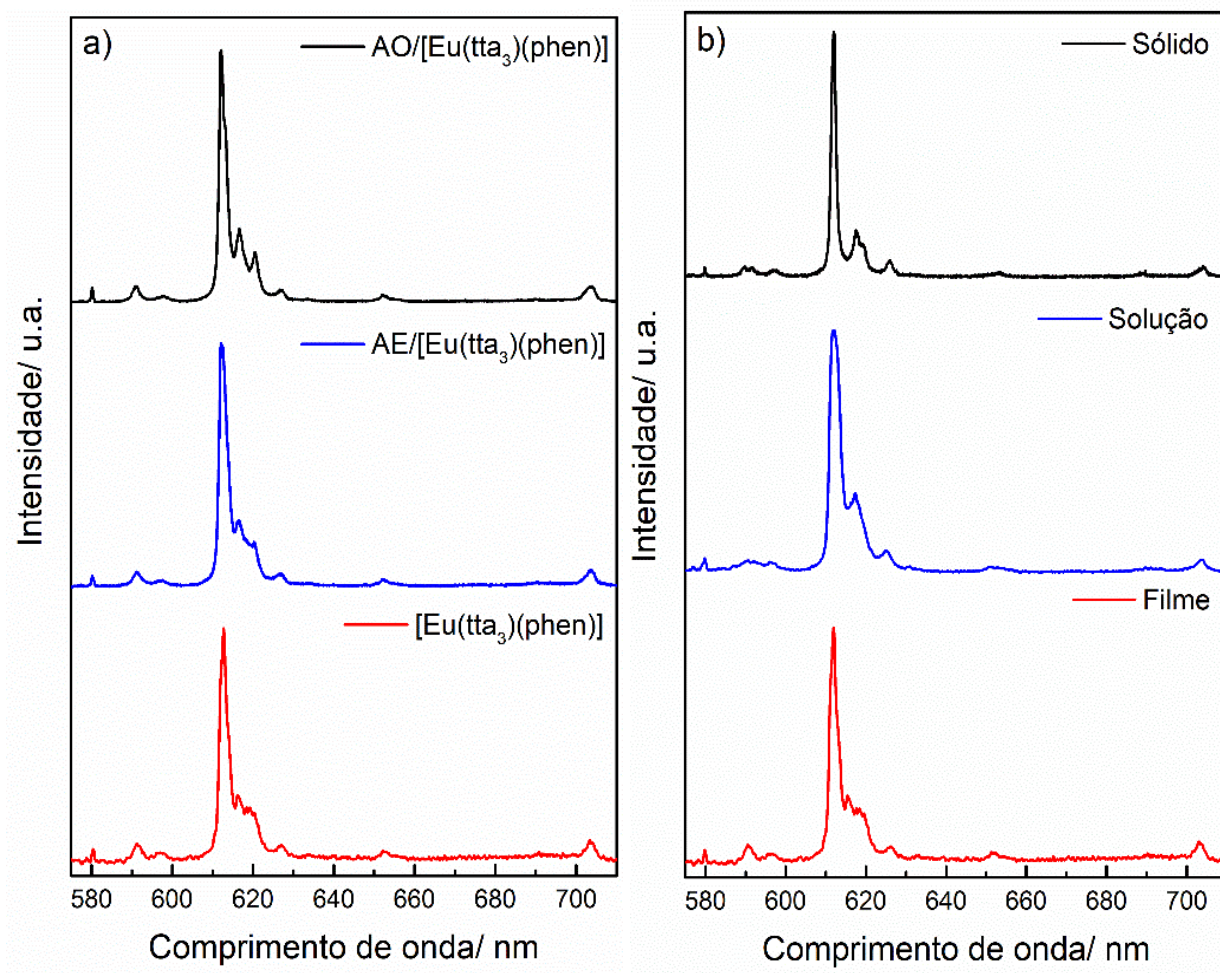


Fonte: Própria autora (2021).

A **Figura 33** compara os espectros da emissão dos filmes do complexo [Eu(tta)₃(phen)] puro e dos filmes mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)] e AO:[Eu(tta)₃(phen)] (a) e os espectros de emissão do complexo [Eu(tta)₃(phen)] puro nas formas sólido (em pó), filme de Langmuir e em solução (em clorofórmio) (b), todos coletados com a instrumentação *in situ*, nas mesmas condições experimentais.

Na **Figura 33 (a)**, o espectro de emissão do filme misto com AO apresenta mais desdobramentos das linhas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, em relação aos filmes com AE e do complexo puro na interface, e ocorre o aparecimento de ombros nas principal linha dessa transição devido ao desdobramento de campo cristalino dos níveis J. Essas modificações de simetria podem ser resultantes das diferentes interações e conformações complexo/surfactante neste filme.

Figura 33 - Espectros de emissão de filmes de Langmuir **(a)** e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ em diferentes conformações **(b)**.



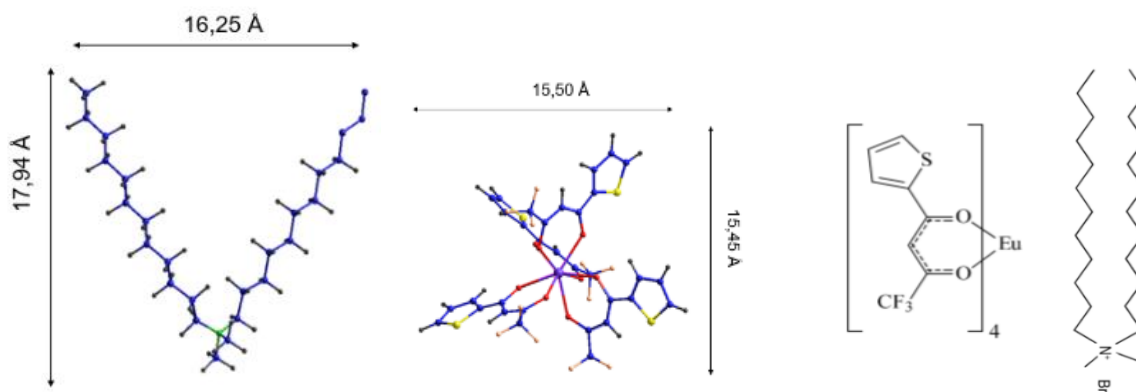
Fonte: Própria autora (2021).

Na **Figura 33 (b)**, a partir da comparação dos espectros de emissão do sólido e do filme, é possível afirmar que o alargamento das linhas da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, é decorrente de interações intermoleculares entre os complexos e as moléculas de água presentes na subfase. O espectro do complexo em solução apresenta um alargamento não homogêneo, resultado da distribuição de ambientes químicos muito próximos na solução, isto ocorre devido ao maior grau de liberdade do estado líquido.

5.2.5 Filmes de Langmuir do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄]

Este método de preparo de filmes consiste em utilizar um contra-íon com característica anfifílica, onde as forças de atração que governam a organização na interface, entre o complexo e o surfactante, são majoritariamente eletrostáticas. As fórmulas estruturais e a área estimada do sal complexo são mostradas na **Figura 34**.

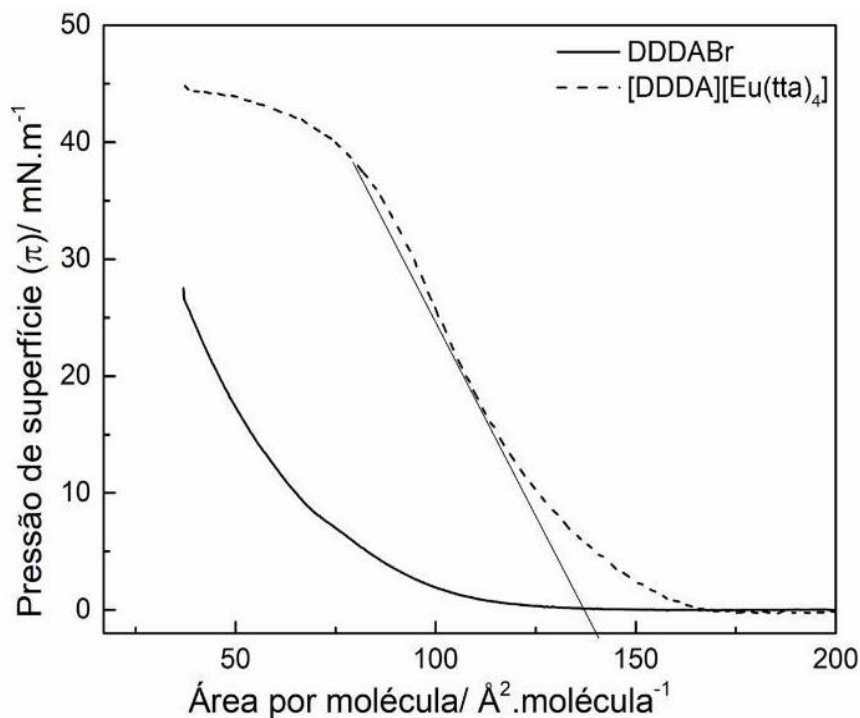
Figura 34 - Fórmulas estruturais do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄].



Fonte: própria autora (2021).

As isotermas dos filmes do surfactante brometo de didodecildimetilamônio (DDDABr) e do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] são mostradas na **Figura 35**. O filme de Langmuir do surfactante possui a fase gasosa mais estendida e a isoterma não atinge pressão de superfície de colapso. Estas diferenças em relação ao filme do sal complexo indicam que o ânion complexo diminui a repulsão entre as partes hidrofílicas do surfactante, efeito também observado no filme misto AE/complexo. Na isoterma do sal complexo a área mínima encontrada foi de 140 Å². Este valor se situa dentro da faixa de áreas mínimas de complexos tetrakis com um contra-íon anfifílico (QIAN *et al.*, 1998) e está próximo aos valor relatado na literatura para este sal complexo, de 125 Å² (ADATI *et al.*, 2012).

Figura 35 - Isotermas (π -A) do surfactante brometo de didodecildimetilamônio (DDDABr) e do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄].



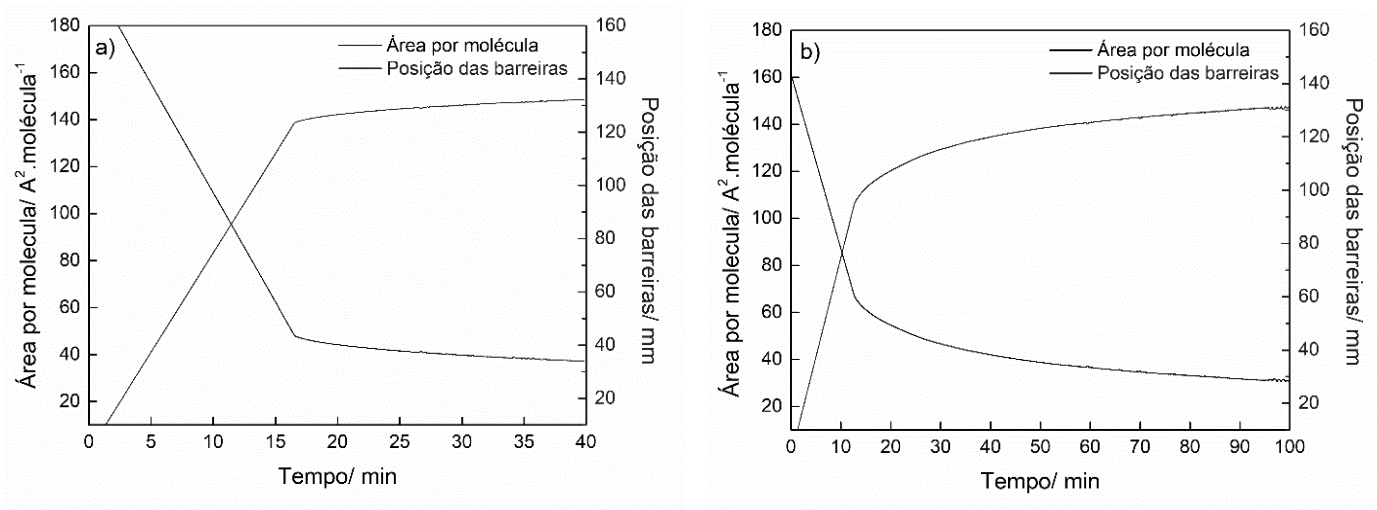
Fonte: Própria autora (2021).

5.2.6 Estabilidade dos filmes de Langmuir

Na **Figura 36** são mostrados os gráficos de estabilidade do filme com o surfactante DDDABr (a), fixado em $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ e o filme do sal complexo (b), fixado em $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$. Nos gráficos de estabilidade o tempo fixado de cada medida foi de 100 minutos, porém, no gráfico do surfactante puro, **Figura 36 (a)**, o tempo máximo de estabilização do filme foi de apenas 40 minutos, isto é, alcançado este período as barreiras estavam na posição máxima de compressão do filme. Este resultado é um indício de que ocorreu a perda do material para a subfase ou a formação de bicamadas do surfactante, que permitem que a compressão do filme ainda ocorra.

No gráfico de estabilidade do sal complexo, mostrado na **Figura 36 (b)**, registrado por um período de 100 minutos, é verificado que a presença do ânion aumenta a estabilidade do filme de Langmuir.

Figura 36 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir do surfactante [DDDA]⁺ **(a)**, $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, e do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] **(b)**, $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$.

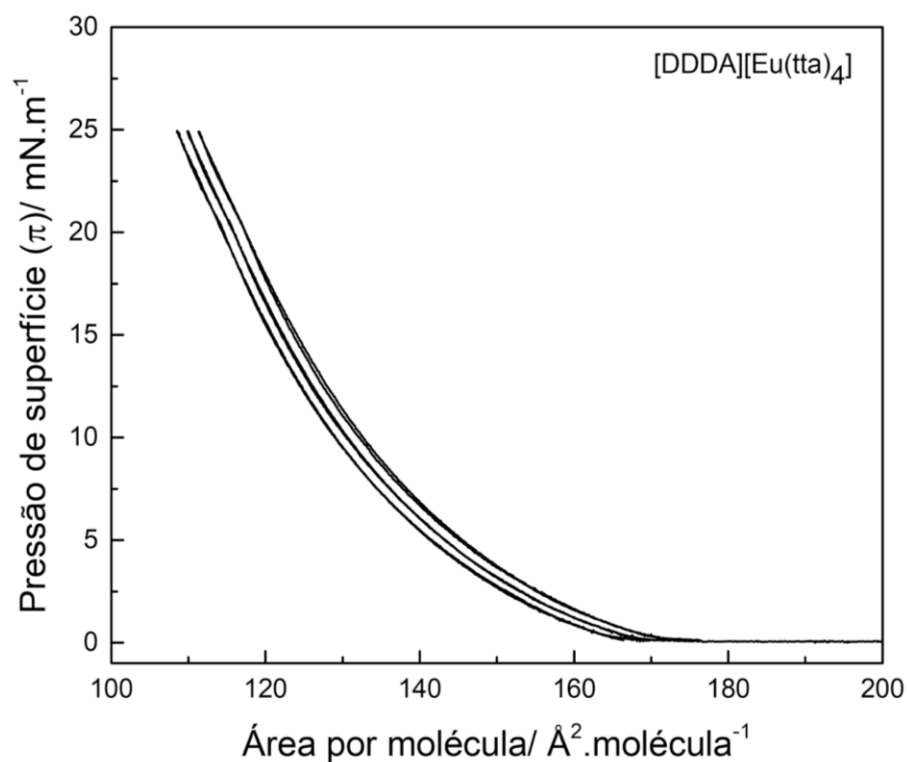


Fonte: Própria autora (2021).

5.2.7 Reversibilidade do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta)₄]

Na **Figura 37** são apresentadas as curvas de histerese do filme de Langmuir do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] com três ciclos de compressão/descompressão. As curvas apresentaram pouca variação entre os ciclos, indicando que deve ocorrer reversibilidade das interações neste sistema.

Figura 37 - Curvas de histerese do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta)₄].

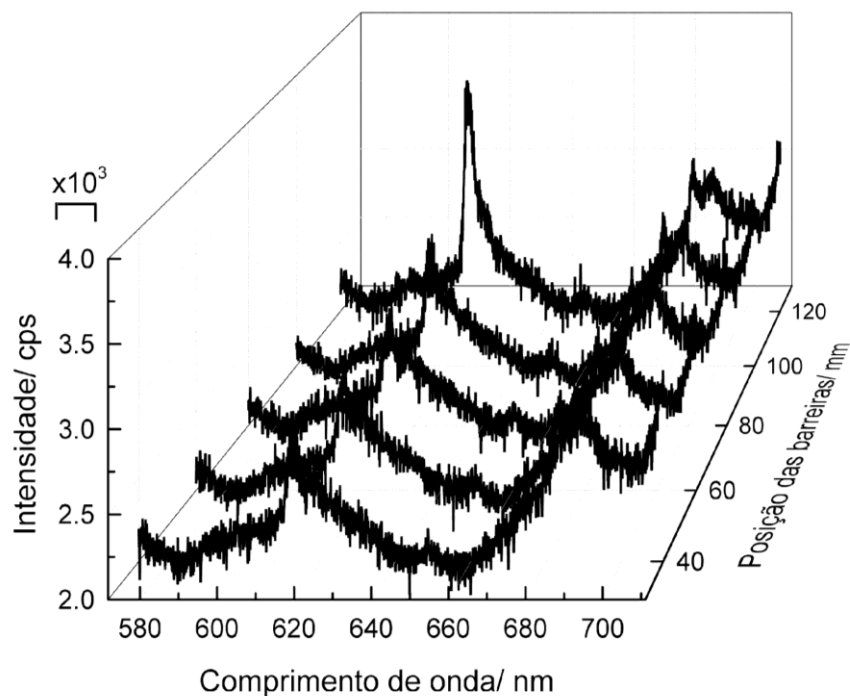


Fonte: Própria autora (2021).

5.2.8 Luminescência do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta)₄]

A **Figura 38** apresenta os espectros de emissão, sob excitação de 325 nm, do filme de Langmuir do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄]. Em todos os experimentos realizados para este sistema os espectros de emissão apresentaram o mesmo perfil.

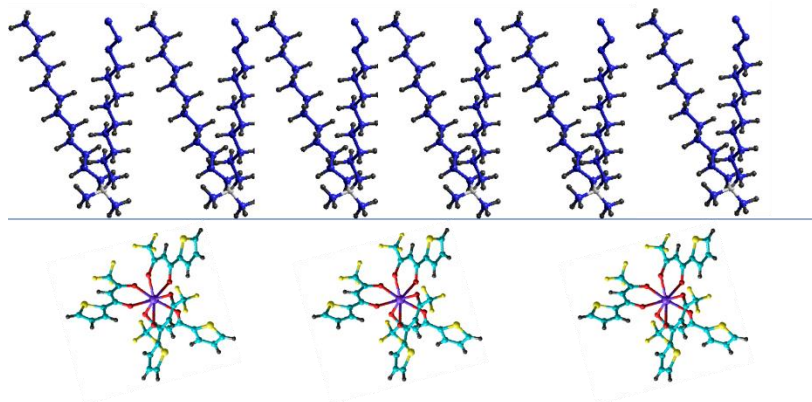
Figura 38 - Espectros de emissão *in situ* do filme de Langmuir [DDDA][Eu(tta)₄] ($\lambda_{exc.} = 325$).



Fonte: Própria autora (2021).

Devido ao sinal de emissão na região do íon európio e as mudanças observadas nas isotermas do surfactante puro e do sal complexo, é possível afirmar que uma parte do ânion complexo interage com os surfactantes, porém, a maior parte do material precipita na interface, resultando em um filme com baixa intensidade de emissão. Foi verificado também, com o posicionamento móvel da fibra de excitação, que uma parte do material luminescente que precipita acaba migrando para as extremidades da cuba de Langmuir, sugerindo que a interação eletrostática entre os íons não ocorre de forma estequiométrica (1:1), devido à influência da subfase aquosa. A interação deve ocorrer, pois a presença do ânion aumenta a estabilidade e a compactação do filme. Diferentemente dos filmes mistos surfactante/complexo, neste sistema não ocorre a formação de aglomerados na interface devido ao caráter iônico do complexo tetrakis. A ilustração das possíveis orientações do sal complexo na interface é mostrada na **Figura 39**.

Figura 39 - Ilustração de um possível arranjo do filme de Langmuir do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄].



Fonte: Própria autora (2021).

Como todas as medidas apresentaram baixa relação sinal/ruído nos espectros de emissão, neste sistema não foram inseridos os estudos referentes à intensidade de emissão integrada, bem como a variação do parâmetro R_{21} , visto que os espectros não forneceram um valor real das respectivas áreas de emissão integradas.

5.3 Estudo e caracterização dos filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Os filmes de Langmuir mistos, AO/AE:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1, foram transferidos para substratos de quartzo e de vidro pelo método de deposição vertical Langmuir-Blodgett.

As propriedades luminescentes foram avaliadas utilizando-se a Espectroscopia de Luminescência (instrumentação *in situ*) e as topografias de superfície com o uso da técnica de Microscopia de Força Atômica. Os filmes LB do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] não apresentaram uma transferência eficiente do material luminescente para os substratos, visto que não exibiram a emissão característica do íon nos dois casos, portanto, não foram incluídos nestes resultados.

5.3.1 Medidas de Luminescência *in situ* e taxas de transferência dos filmes LB

Os valores das taxas de transferência dos filmes de Langmuir do tipo Y dos sistemas mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] e AE:[Eu(tta)₃(phen)] são mostradas na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Taxas de transferência dos filmes mistos AO,AE:[Eu(tta)₃(phen)] do tipo Y.

Número de camadas	AO:[Eu(tta) ₃ (phen)]	AE:[Eu(tta) ₃ (phen)]
1	1.516	3.267
2	0.337	2.328
3	1.039	1.99
4	0.217	1,541
5	0.983	1,683
6	0.064	-
7	0.418	-

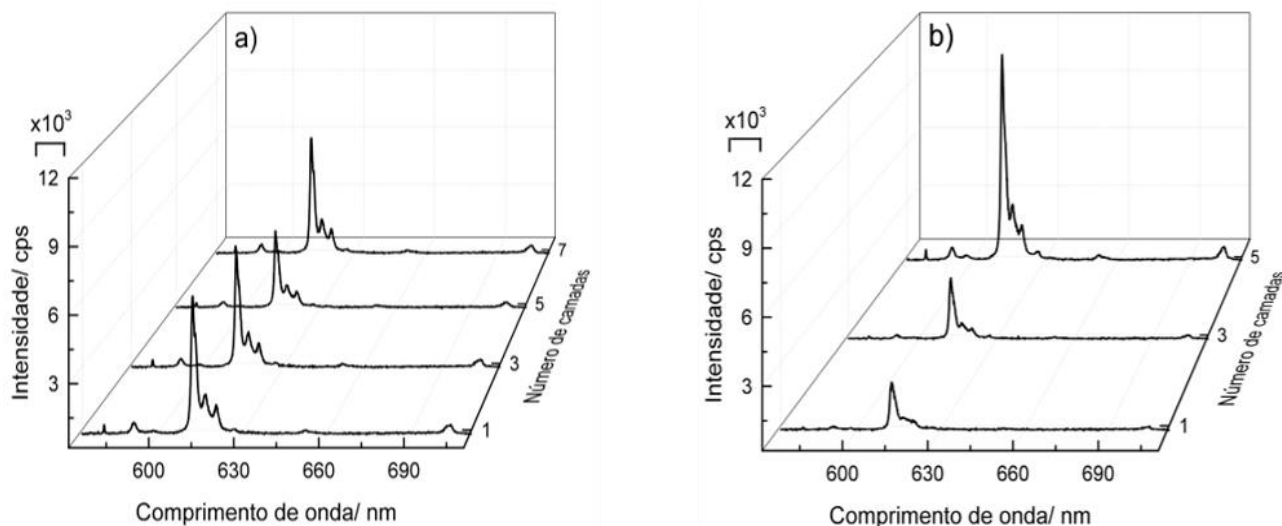
Fonte: Própria autora (2021).

Em ambos os sistemas a primeira camada depositada apresentou um valor acima da unidade, este fato é comum e é devido às rugosidades presentes na superfície do substrato. As camadas referentes à emersão do filme (2, 4 e 6) do sistema AO AO:[Eu(tta)₃(phen)] apresentaram valores abaixo da unidade, neste caso são duas causas possíveis: o material aderido no substrato retorna à subfase, ou não ocorre a interação efetiva entre as camadas do material.

As transferências do filme com AE apresentaram valores acima da unidade em todas as camadas, indicando que a quantidade de material transferida está acima do valor de uma camada monomolecular. Este resultado pode ser justificado devido a formação de aglomerados do material luminescente na interface, que possui espessura maior do que a monocamada do surfactante.

Na **Figura 40** são apresentados os espectros de luminescência dos filmes mistos AO:[Eu(tta)₃(phen)] **(a)** e AE:[Eu(tta)₃(phen)] **(b)**, coletados *in situ*, entre os estágios de emersão e imersão do substrato.

Figura 40 - Espectros de emissão de filmes LB tipo Y: AO:[Eu(tta)₃(phen)] (a) e AE:[Eu(tta)₃(phen)] (b) em função do número de camadas depositadas.



Fonte: Própria autora (2021).

No filme misto AO:[Eu(tta)₃(phen)] **(a)** a intensidade de emissão apresentou uma variação pequena entre as camadas, este resultado está de acordo com as baixas taxas de transferência observadas para este sistema. Nos filmes mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)] **(b)** foi observado o aumento desigual na intensidade de emissão entre as deposições, visto que a camada 5 apresentou um aumento superior em comparação às demais. A baixa estabilidade do filme durante as deposições não permitiram atingir um maior número de camadas, portanto, não foi possível inferir os efeitos do aumento de intensidade de maneira mais completa neste filme LB.

Os valores das taxas de transferência dos filmes de Langmuir do tipo Z são mostrados na **Tabela 10**, para ambos os sistemas todas as camadas apresentam valores acima da unidade. Nesta forma de deposição ocorre apenas a emersão do substrato, e o intervalo de deposição aplicado entre as camadas foi de 24 horas.

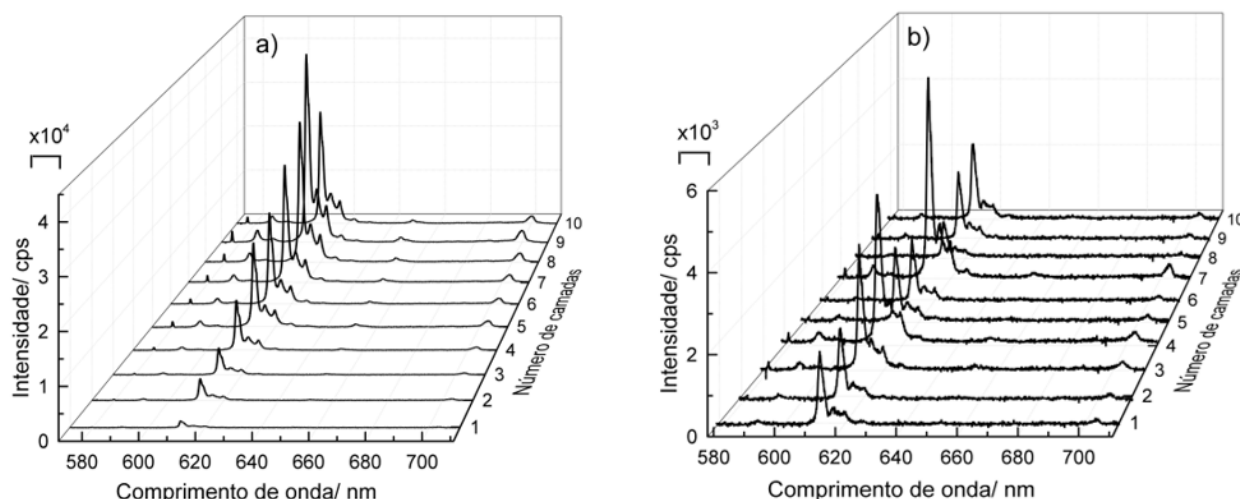
Tabela 10 - Valores da taxa de transferência dos filmes mistos AO,AE:[Eu(tta)₃(phen)] do tipo Z.

Número de camadas	AO:[Eu(tta) ₃ (phen)]	AE:[Eu(tta) ₃ (phen)]
1	1,576	1,853
2	1,611	3,217
3	1,429	5,740
4	1,088	3,770
5	2,257	2,784
6	2,560	3,130
7	2,113	2,760
8	2,05	2,361
9	2,144	3,988
10	1,851	2,542

Fonte: Própria autora (2021).

Na **Figura 41** são mostrados os espectros de emissão dos filmes do tipo Z. O filme misto AO:[Eu(tta)₃(phen)] **(a)** apresentou um perfil crescente na intensidade de emissão com o aumento do número de camadas, exceto para a décima camada, que pode ser decorrente do efeito de supressão por concentração.

Figura 41 - Espectros de emissão de filmes LB tipo Z: AO:[Eu(tta)₃(phen)] **(a)** e AE:[Eu(tta)₃(phen)] **(b)**, em função do número de camadas depositadas.

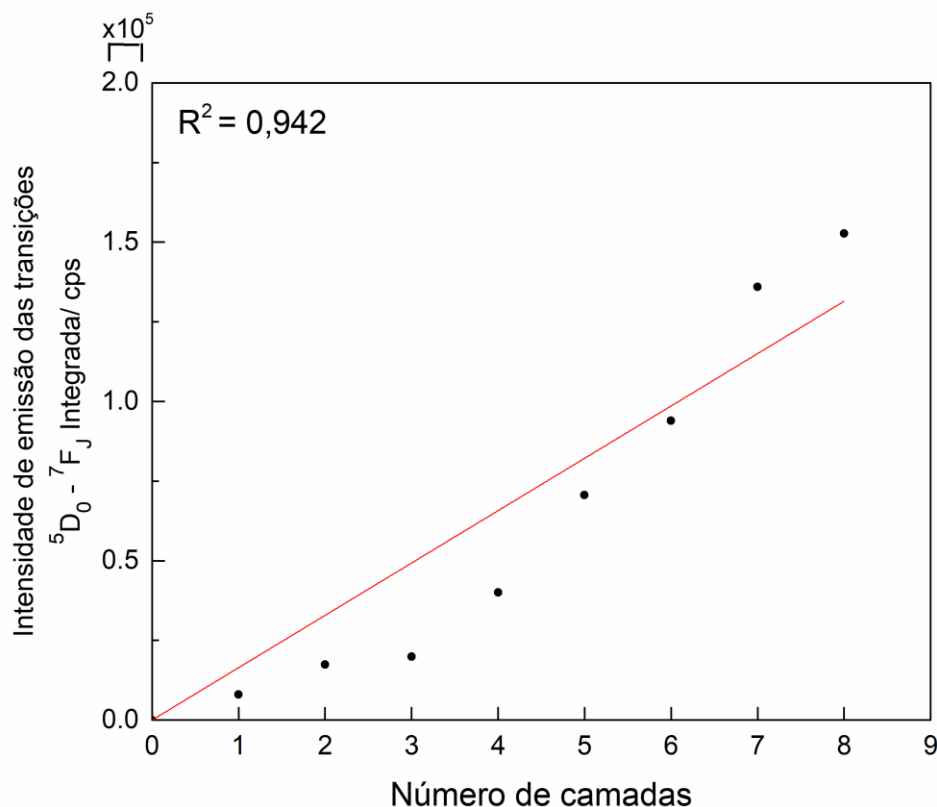


Fonte: Própria autora (2021).

Os espectros de emissão dos filmes mistos AE:[Eu(tta)₃(phen)] **(b)**, apresentaram uma variação randômica nas intensidades, sugerindo que a deposição do material luminescente não ocorreu de maneira homogênea nas camadas. O aparecimento de sinais ruidosos nos espectros é indício de regiões do substrato preenchidas com domínios apenas do surfactante, reforçando a heterogeneidade deste sistema.

A **Figura 42** apresenta o gráfico da intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no filme LB AO:[Eu(tta)₃(phen)] do tipo Z, em função do número de camadas depositadas. O gráfico mostra que o empacotamento das camadas causa um aumento crescente na intensidade de emissão, com uma correlação aproximadamente linear ($R^2 = 0,942$).

Figura 42 - Intensidade de emissão integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no filme LB AO:[Eu(tta)₃(phen)] do tipo Z, em função do número de camadas depositadas.

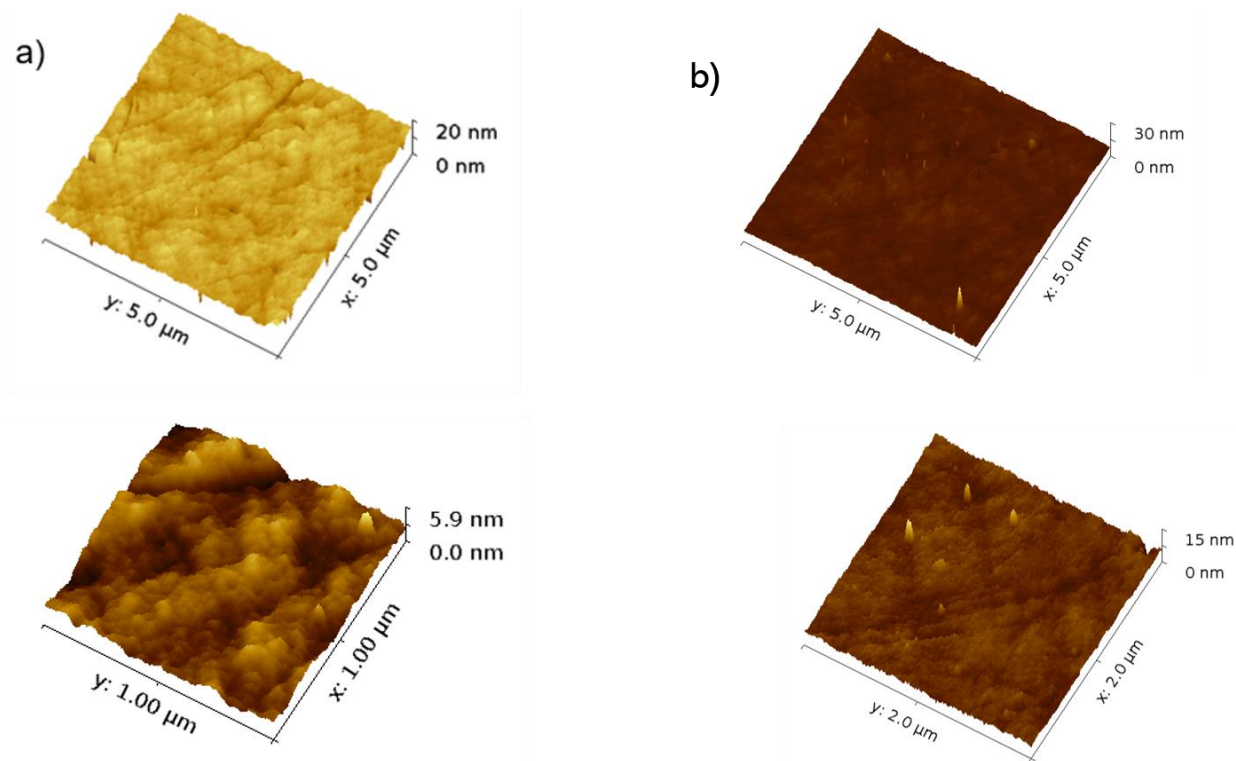


Fonte: Própria autora (2021).

5.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A **Figura 43** apresenta as imagens das superfícies dos filmes de Langmuir-Blodgett, obtidas pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). Filmes LB do sistema misto AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1, do tipo Z (com 10 camadas) são mostrados na **Figura 43 (a)**, onde verifica-se uma topografia rugosa, com espessura média de 20 nm. Na imagem abaixo (micrografia em 2D) os pontos claros correspondem ao material luminescente.

Figura 43 - Imagens da topografia da superfície dos filmes LB foram obtidas com Microscopia de Força Atômica (AFM).



Fonte: Própria autora (2021).

Na **Figura 43 (b)** são mostradas as imagens do filme LB do tipo Y (com 7 camadas), onde a superfície apresenta uma pequena área com mais material depositado, indicando a deposição não homogênea do filme de Langmuir. De fato, para filmes que possuem um dos componentes sem característica anfifílica, a deposição do tipo Z é a mais indicada nestes casos (FERREIRA *et al.*, 2005).

6 CONCLUSÕES

O estudo das propriedades luminescentes, a partir de espectros de emissão coletados *in situ*, dos filmes de Langmuir contendo os complexos β -dicetonatos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_4]^-$ permitiram avaliar a relação entre a formação dos filmes e o espectro de emissão desses sistemas. O íon európio foi utilizado como uma sonda espectroscópica na interface, e o seu monitoramento, em conjunto com as medidas de isotermas, forneceram informações relevantes sobre a organização dos filmes e as possíveis interações entre os componentes.

Nos sistemas mistos surfactante/complexo, os estudos iniciais das isotermas dos filmes dos componentes puros, seguidos dos efeitos da adição da solução de complexo ao filme dos surfactantes AO e AE, mostraram que os complexos ocupam uma área por molécula muito pequena no filme, sugerindo que deve ocorrer a separação parcial do material na interface ar-líquido, formando agregados que podem ou não ser organizados com o auxílio dos surfactantes.

Os filmes mistos $\text{AE}:[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ apresentaram em suas isotermas um aumento na pressão de colapso em relação aos filmes do surfactante puro, indicando que ocorre a interação entre os grupos hidrofílicos destes componentes. Este fato é responsável por diminuir a repulsão cabeça-cabeça entre as moléculas de AE, resultando em um maior empacotamento das cadeias. O estudo dos parâmetros de luminescência *in situ* comprovaram que a maior parte dos complexos forma agregados na superfície, e estes agregados não interagem de maneira efetiva com o surfactante no filme, resultando em um sistema heterogêneo com baixo grau de reprodutibilidade no que se refere à emissão.

Nos filmes mistos $\text{AO}:[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ a adição gradativa da solução de complexo ocasionou a extensão da fase gasosa dos filmes, até a fração molar de 0,6 deste componente na mistura. Nestes sistemas a interação surfactante-complexo dificultou o empacotamento das cadeias do surfactante, portanto, a interação π - π deve ocorrer com as cadeias horizontais à superfície. As isotermas com frações molares 0,8 e 1 apresentaram a formação de fases mais condensadas, sugerindo que os complexos interagem mais entre si, formando aglomerados, que são separados por cadeias

empacotadas do surfactante. As medidas *in situ* do filme AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1 indicaram que os centros luminescentes são organizados na superfície, apresentando uma relação sensível entre o aumento da intensidade de emissão e a formação de fases do filme de Langmuir. A variação do parâmetro R₂₁, avaliada em triplicada, indicou que ocorre um aumento da simetria local do íon európio durante a formação destes filmes mistos.

No estudo dos filmes do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] foi verificado que a presença do ânion [Eu(tta)₄]⁻ favoreceu a formação de fases mais condensadas nos filmes de Langmuir. A interação entre os íons reduziu a repulsão cabeça-cabeça dos surfactantes, efeito também observado no filme misto AE:[Eu(tta)₃(phen)]. Os filmes do sal complexo [DDDA][Eu(tta)₄] apresentaram bons resultados nos estudos de estabilidade e reversibilidade, porém, nas medidas de luminescência *in situ* foi verificada intensidade de emissão baixa e sem definição das linhas de transição do íon európio, indicando que os centros luminescentes provavelmente não estão na superfície do filme, mas devem estar localizados na interface surfactante-subfase.

O filme de Langmuir-Blodgett (LB) AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1, do tipo Y, não apresentou uma transferência satisfatória para o substrato, resultando em pouca variação na intensidade de emissão com a deposição consecutiva de camadas. No filme LB AE:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1 a deposição consecutiva das camadas promoveu o aumento desigual da intensidade de emissão e altas taxas de transferência nas camadas, indicando que deve ocorrer a transferência de aglomerados de diferentes tamanhos para o filme LB.

Nos filmes LB do tipo Z, o sistema misto AO:[Eu(tta)₃(phen)] mostrou uma correlação próxima da linearidade entre o aumento da intensidade de emissão integrada da transição ⁵D₀→⁷F₂, e o número de camadas depositadas, ao passo que o filme AE:[Eu(tta)₃(phen)] não forneceu um perfil de intensidade de emissão crescente.

As topografias dos filmes LB dos tipos Y e Z, do sistema misto AO:[Eu(tta)₃(phen)] 1:1, foram avaliadas pela técnica de Microscopia de Força Atômica. O filme do tipo Y com 7 camadas mostrou uma distribuição desigual do material no substrato, ao passo que o filme do tipo Z, constituído de 10 camadas, apresentou uma superfície rugosa e completamente preenchida com o material luminescente.

A preparação de filmes finos de materiais luminescentes, partindo dos sólidos (bulk), comumente acarreta em mudanças nas propriedades espectroscópicas dos mesmos, como o alargamento das linhas de transição, e a diminuição ou até mesmo a supressão da emissão luminescente destes materiais. Portanto, o monitoramento da emissão pela técnica de caracterização *in situ*, em tempo real, se mostrou importante para a definição de condições adequadas de preparo dos filmes LB, visando otimizar a emissão luminescente destes materiais finais.

REFERÊNCIAS

- ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e betadiketonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. Tese (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. 1978-1984, 2012.
- ADATI R. D. *et al.* The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis GdIII and EuIII Complexes. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 30, n°. 8, p. 1707-1716, 2019.
- BETTENCOURT-DIAS, A. Luminescence of Lanthanide Ions. **Coordination Compounds and Nanomaterials**. United Kingdom: John Wiley and Sons, 1 ed, 2014.
- BIAN Z. *et al.* Syntheses of new amphiphilic europium(III) complexes for Langmuir-Blodgett films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 257-258, p. 57-70, 2005.
- BINNEMANS K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, **Elsevier**, v. 35, cap. 225, p. 111-272, 2005.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 57, n. 6, p. 1007-1022, June 1935.
- BÜNZLI, J-C. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. **Elsevier B.V.**, 2016.
- BÜNZLI, J-C. The Europium(III) Ion as Spectroscopic Probe in Bioinorganic Chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, 139 (1987) 219-222, 1987.
- SATO, S.; WADA, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earths β -diketone Chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, n. 43, p. 1955-1962, 1970.
- CHARLES, R. G.; RIEDEL, E. P. Fluorescent Europium chelates derived from fluorinated β -diketones. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 29, p. 715-723, 1967.
- CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, p. 255-259, 1965.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. **Interfacial Phenomena** 2 ed. New York: ACADEMIC PRESS p. 225-226, 1963.

DU C. *et al.* Luminescent Properties of Europium Complexes with Different Long Chains in Langmuir-Blodgett (LB) Films. **Engineering**, v. 3, p. 301-311, 2011.

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.

FREIDZON, A. Y. *et al.* Ab Initio Study of Phosphorescent Emitters Based on Rare-Earth Complexes with Organic Ligands for Organic Electroluminescent Devices. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, 4565–4573, 2011.

HU, M-L. *et al.* Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex [Eu(III)(TTA)₃(phen)]. **Chinese Journal of Chemistry**, 1999.

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

LIANG, C. Y.; SCHMITSCHEK, E. J.; TRIAS J. A. I.R. and Raman spectra of europium (III)/diketonates. **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry**, v. 32, p. 811-831, 1970.

LINDÉN, M.; ROSENHOLM, J. B. Influence of Multivalent Metal Ions on the monolayer and Multilayer Properties of Some Unsaturated Fatty Acids. **Langmuir** v. 11, p 4499-4504, 1995.

MELBY, L. R. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes, **Journal of American Chemistry Society**, v. 86, p. 5117, 1964.

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**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

OLIVEIRA, R. F.; BARROS, A.; FERREIRA, M. Nanostructured Films: Langmuir–Blodgett (LB) and Layer-by-Layer (LbL) Techniques, **Elsevier Chapter 4: Nanostructured Films**, p. 105-123, 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**, 3 ed. South Melbourne: Thomson Learning, 2001. 680 p.

PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett films: an introduction**. New York: Cambridge University Press, 1996. 245 p.

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.

QIAN, D. J. *et al.* Fabrication of europium complex nanoparticles at charged monolayers and Eu complex subphase interface and their optical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 142, p. 91–98, 1998.

RAMOS, A. P. *et al.* Formation of thin luminescent Eu³⁺-LB films by in situ coordination with 2,3,5,6-tetra(20-pyridyl)pyrazine and 1-octadecanol in pure and mixed Langmuir monolayers. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 1116–1121, 2012.

ROBERTS, G. **Langmuir-Blodgett films**. New York: Plenum Press, 1990. 425 p.

SANTOS, F.C. **Luminescência de filmes de Langmuir e de sólidos estendidos de complexos neutros de európio**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.

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

SINGH, K. A. *et al.* Revelation of the Technological Versatility of the Eu(TTA)₃Phen Complex by Demonstrating Energy Harvesting, Ultraviolet Light Detection, Temperature Sensing, and Laser Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7 (33), pp 18231–18239, 2015.

WANG, K.; GAO, L.; HUANG, H. Optical properties of the highly ordered Langmuir–Blodgett film of a strongly luminescent Eu(III) complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.156, p. 39–43, 2003.

YANG, K. Z. *et al.* Crystallization in europium complex monolayers on a composite subphase. **Thin Solid Films**, p. 284-285, 1996.

YANG, K. Z. *et al.* Fabrication and fluorescence characterization of the LB films of luminous rare earth complexes Eu(TTA)₃Phen and Sm(TTA)₃Phen. **Thin Solid Films**, p. 228-233, 1997.

YANG, K. Z. *et al.* Studies on mixed europium complex/octadecylamine monolayers with various molar ratios on an aqueous solution subphase surface. **Thin Solid Films**, v. 323, p. 235–242, 1998.

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

ZHANG, R. *et al.* Fluorescence microscopy observation of self-organized microstructure formed by a rare earth compound. **SCIENCE IN CHINA (Series B)**, v. 44, p. 653-640, 2001.

ZHANG, R. Dewetting of core/ring microstructure in Langmuir-Blodgett films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 321, p. 16-19, 2008.