

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 27/03/2019.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**Instituto de Química**  
**Campus de Araraquara**

Fernanda Cesar dos Santos

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

Araraquara  
2017

FERNANDA CESAR DOS SANTOS

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

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marian Rosaly Davolos

Araraquara  
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

Orientador: Marian Rosaly Davolos

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

FERNANDA CESAR DOS SANTOS

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

Araraquara, 27 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



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



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



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

## DADOS CURRICULARES

### IDENTIFICAÇÃO

Nome: Fernanda Cesar dos Santos

Nome em citações bibliográficas: SANTOS, F. C.

### ENDEREÇO PROFISSIONAL

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

### FORMAÇÃO ACADÊMICA

#### Licenciatura Plena em Química

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

#### Ensino Médio

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

### PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

#### Artigos completos publicados em periódicos

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

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

#### Apresentações de trabalhos

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

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

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

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

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

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

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

## **ATIVIDADES COMPLEMENTARES**

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

***O Senhor é o meu pastor, nada me faltará***  
**Salmo 23**

## **Dedicatória**

Ao **papai Fernando**, por me ensinar a valorizar tudo ao nosso redor e a buscar a  
humildade em qualquer situação.

À **mamãe Regina** por me ensinar a ser forte quando eu não quero ou quando  
penso que não consigo.

Ao **Fábio**, o meu grande professor, amigo e companheiro.

Ao **Nandinho**, meu nego e pra sempre protegido.

## AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## RESUMO

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

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

## ABSTRACT

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

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

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama de energia parcial do íon $\text{Eu}^{3+}$ ( $4f^6$ ), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino. ....   | 20 |
| Figura 2 - Esquema ilustrando os processos de absorção (A), transferência de energia (TE) e emissão (E) que ocorre via Efeito Antena. ....   | 22 |
| Figura 3 - Fórmula estrutural plana dos ligantes orgânicos. a) 2,2 bipyridina (bipy) e a b) 1,10 fenantrolina (phen). ....   | 22 |
| Figura 4 - Estruturas de algumas $\beta$ -dicetonas utilizadas na coordenação aos íons $\text{Ln}^{3+}$ : Acetilacetona (Hacac), Tenoiltrifluoracetona (Htta), Hexafluoracetilacetona (Hhfac) e Dibeonzoilmetano (Hdbm). ....  | 23 |
| Figura 5 - Esquema do grau de organização das moléculas dependente do fechamento das barreiras móveis em Cuba de Langmuir. ....  | 25 |
| Figura 6 - Isoterma $\pi \times A$ do surfactante ácido esteárico. ....  | 26 |
| Figura 7 - Tipos de deposição a) tipo X, b) tipo Y e c) tipo Z. ....   | 27 |
| Figura 8 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação dos complexos. ....   | 32 |
| Figura 9 - Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante a) Htta e dos complexos de európio b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e d) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ . .... | 34 |
| Figura 10 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação em 318 nm. ....  | 36 |
| Figura 11 - Espectro de emissão dos complexos de európio, registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 700W). ....   | 37 |
| Figura 12 - Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ , registrados a 298 K com excitação por raios X após 1 min e 150 min de exposição à radiação X. ....   | 38 |
| Figura 13 - Decaimento da intensidade de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ , exposto durante 150 minutos à radiação X. ....   | 39 |
| Figura 14 - Placa de Wilhemy a) vista de frente e b) vista de lado ao longo da espessura. ....   | 41 |
| Figura 15 - Elipsômetro utilizado para registro das imagens de BAM. ....   | 44 |
| Figura 16 - Suporte para fibras ópticas de excitação e de detecção utilizado. ....   | 46 |
| Figura 17 - Imagens do sistema montado para realização de medidas in situ de fotoluminescência dos filmes de Langmuir dos complexos de európio. ....   | 46 |
| Figura 18 - Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico utilizando 200 $\mu\text{L}$ de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura. ....   | 48 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19 - Isotermas $\pi$ X A dos filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura a) 200 $\mu\text{L}$ , b) 300 $\mu\text{L}$ , c) 400 $\mu\text{L}$ , d) 500 $\mu\text{L}$ , e) 600 $\mu\text{L}$ e f) 1000 $\mu\text{L}$ .....  | 49 |
| Figura 20 - Isotermas $\pi$ X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura: a) do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ :ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ . ....   | 50 |
| Figura 21 - Isotermas $\pi$ X A dos filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ e do sistema misto complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura, a) 200 $\mu\text{L}$ , b) 300 $\mu\text{L}$ , c) 400 $\mu\text{L}$ , d) 600 $\mu\text{L}$ e e) 1000 $\mu\text{L}$ .....  | 52 |
| Figura 22 - Isotermas $\pi$ X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura a) do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ :ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ . ....  | 53 |
| Figura 23 - Isotermas $\pi$ X A dos filmes de Langmuir do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ :ácido esteárico na proporção 1:1 utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura, a) 200 $\mu\text{L}$ , b) 300 $\mu\text{L}$ , c) 400 $\mu\text{L}$ , d) 500 $\mu\text{L}$ , e) 600 $\mu\text{L}$ e f) 1000 $\mu\text{L}$ . .... | 54 |
| Figura 24 - Isotermas $\pi$ X A comparadas dos filmes de Langmuir utilizando diferentes volumes de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura a) do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ :ácido esteárico na proporção 1:1 e b) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....  | 55 |
| Figura 25 - Fórmula estrutural plana do brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA), de fórmula molecular $(\text{CH}_3)_2\text{N}[(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]_2\text{Br}$ .....   | 56 |
| Figura 26 - Fórmula estrutural plana do ácido esteárico, de fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . ....  | 56 |
| Figura 27 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do surfactante DODA utilizando 60 $\mu\text{L}$ de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura.....   | 56 |
| Figura 28 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do sistema misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ :DODA na proporção de 6:1 utilizando 200 $\mu\text{L}$ de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura. ....   | 57 |
| Figura 29 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas $\pi$ X A dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos dos complexos:ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 300 $\mu\text{L}$ de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ , b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ e c) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....  | 58 |
| Figura 30 - Curvas de compressão e descompressão das isotermas $\pi$ X A do filme misto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ :DODA na proporção 6:1, utilizando 300 $\mu\text{L}$ de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) sobre subfase de água ultrapura. ....  | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 31 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos complexo:ácido esteárico na proporção 1:1 ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura, a) [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)], [Eu(tta) <sub>3</sub> (bipy)] e [Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]. | 61 |
| Figura 32 - Curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos agentes espaçadores (surfactantes) utilizando solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura a) Ácido Esteárico (100 µL) e b) DODA (60 µL).   | 62 |
| Figura 33 - Curvas de estabilidade do filme misto do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)]:DODA na proporção 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.   | 63 |
| Figura 34 - Princípios da Microscopia de Ângulo Brewster.  | 64 |
| Figura 35 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)] $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> adicionando 200µL na cuba.  | 65 |
| Figura 36 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)], utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.   | 65 |
| Figura 37 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.   | 66 |
| Figura 38 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do surfactante ácido esteárico, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.  | 67 |
| Figura 39 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme misto do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)] e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL da solução ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.   | 68 |
| Figura 40 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)] e ácido esteárico na proporção de 1:1, utilizando 100 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.  | 69 |
| Figura 41 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster da formação do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.   | 70 |
| Figura 42 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do surfactante DODA, utilizando 60 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.  | 70 |
| Figura 43 - Imagens de Microscopia de Ângulo Brewster durante a formação do filme misto do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)] e DODA, na proporção 6:1, respectivamente, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.                           | 71 |
| Figura 44 - Isoterma $\pi$ X A do filme de Langmuir do sistema misto do complexo [Eu(tta) <sub>3</sub> (phen)] e DODA, na proporção de 6:1, utilizando 200 µL de solução em clorofórmio ( $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) sobre subfase de água ultrapura.  | 72 |

Figura 45 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão sob excitação em 318nm do sistema complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente. b) Variação de intensidade da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> integrada em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A do filme de Langmuir. ....73

Figura 46 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Variação da relação de intensidade de emissão integrada das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)]:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente e b) Variação da intensidade de emissão integrada da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> sob excitação em 318 nm em função da área molecular sobreposta à isoterma πXA do filme de Langmuir do sistema complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)]:ácido esteárico, 1:1 à temperatura ambiente.....74

Figura 47 – Comparação dos espectros de luminescência do filme misto de Langmuir do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)]:ácido esteárico na proporção de 1:1 em diferentes posições das barreiras, com excitação em 318 nm.....76

Figura 48 - Comparação dos espectros de luminescência do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)] excitado em 318 nm quando conformado em filme misto de Langmuir e em sólido estendido.....77

Figura 49 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)<sub>3</sub>(bipy)]:ácido esteárico 1:1 e volume de 1000uL durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Variação de intensidade integrada da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> em função da área molecular sobreposta à isoterma π X A s dos filmes de Langmuir. ....77

Figura 50 - Medidas de luminescência *in situ*: a) Espectros de emissão com excitação em 318 nm do filme misto [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)] :DODA 6:1 e volume de 200 µL, durante a compressão das barreiras à temperatura ambiente e b) Isotermas π X A dos filmes de Langmuir sobrepostas à variação de intensidade da emissão integrada em função da área molecular. ....78

Figura 51 - Medida de luminescência *in situ*: a) Triplicata da Isoterma π X A do filme misto [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)]:DODA na proporção 6:1 utilizando 200 µL de solução em clorofórmio (5X10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) e b) Intensidade de emissão integrada com barra de erro.....79

Figura 52 - Taxas de transferências dos complexos [Eu(tta)<sub>3</sub>(bipy)], [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)] e [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] em ácido esteárico (AE) na proporção 1:1 em função do numero de monocamadas.....81

Figura 53 - Taxas de transferências dos complexos [Eu(tta)<sub>3</sub>(bipy)], [Eu(tta)<sub>3</sub>(phen)] e [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] em DODA na proporção 6:1 em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 200 µL na Cuba.....82

Figura 54 - Taxas de transferências do agente espaçador DODA (5 x 10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup>) em função do numero de monocamadas, adicionando um volume de 60 µL na Cuba. ....83

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Elementos da série dos lantanídeos, configurações e raios iônicos do $\text{Ln}^{3+}$ .....   | 19 |
| Tabela 2 - Características das transições do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....  | 21 |
| Tabela 3 - Reagentes utilizados na síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{bipy})]$ ..... | 30 |
| Tabela 4 - Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.....  | 34 |
| Tabela 5 - Valores dos parâmetros das deposições utilizados na preparação dos filmes de Langmuir-Blodgett.....   | 43 |

## SUMÁRIO

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

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

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Materiais Luminescentes

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

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

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

### 1.1.1 Propriedades Espectroscópicas dos íons $\text{Ln}^{3+}$

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

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

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

**Tabela 1** - Elementos da série dos lantanídeos, configurações e raios iônicos do Ln<sup>3+</sup>.

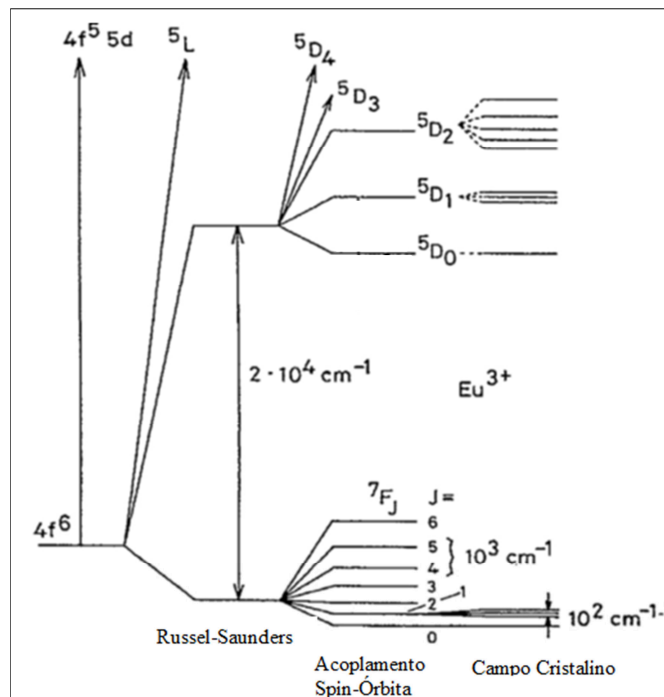
| Número atômico | Elementos   | Símbolo | Configuração Eletrônica                               | Raio Iônico (pm) Ln <sup>3+</sup> |
|----------------|-------------|---------|---|-----------------------------------|
| 57             | Lantânio    | La      | [Xe]4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup> 6s 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

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

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

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

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



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

**Fonte:** Adaptada de (BÜNZLI 1987).

### 1.1.2 Íons $\text{Eu}^{3+}$ : sonda estrutural

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

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

**Tabela 2** - Características das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

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

Fonte: (BINNEMANS 2015, OLIVEIRA 2016).

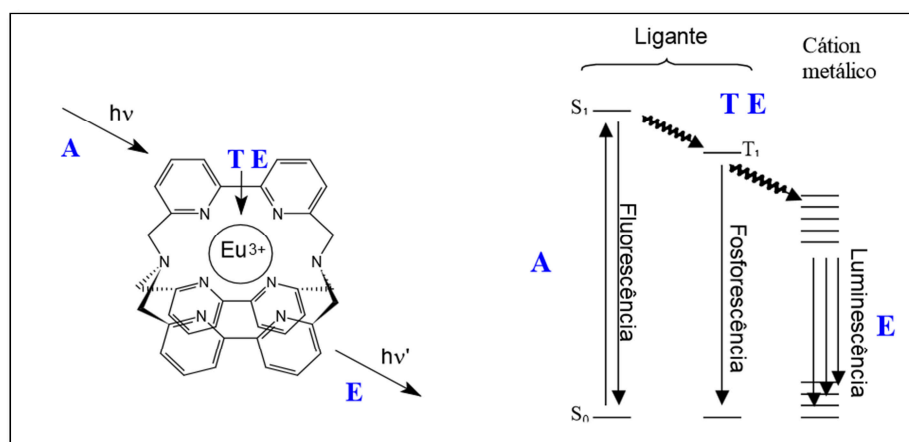
Entre todas as transições, é possível ressaltar que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , que por ser hipersensível ao ambiente químico, qualquer mudança na simetria influenciará diretamente na intensidade dessa banda, sendo esta comparada com a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$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

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

### 1.1.3 Mecanismos de transferência de energia - Efeito Antena

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

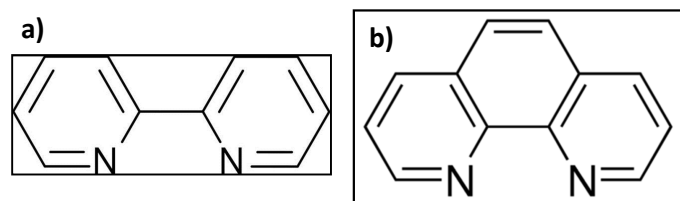
Para favorecer a ocorrência do mecanismo de luminescência, se utilizam ligantes orgânicos que possuem altos valores de absortividade molar e são capazes de transferir a energia absorvida para os íons lantanídeos. Esse processo é denominado “efeito antena” e ocorre via uma sequência de absorção (A), transferência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



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

**Fonte:** (NOVA 2003).

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



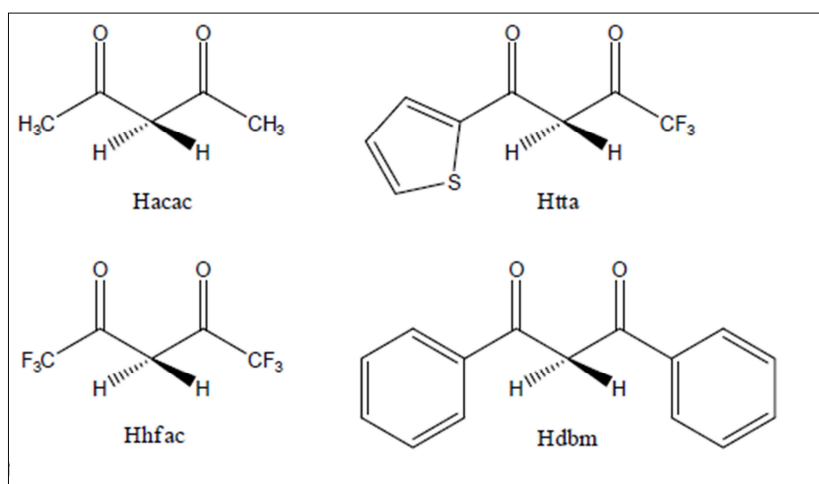
**Figura 3** - Fórmula estrutural plana dos ligantes orgânicos. a) 2,2 bipyridina (bipy) e a b) 1,10 fenantrolina (phen).

#### 1.1.4 Ligantes $\beta$ -dicetonatos

As  $\beta$ -dicetonas ou 1,3- dicetonas representam uma classe de compostos orgânicos, onde duas carbonilas estão separadas por um carbono- $\alpha$ . Entre as  $\beta$ -dicetonas, a acetilacetona (Hacac) é a estrutura mais simples e de menor massa molecular, pois possui dois substituintes metilas ( $-\text{CH}_3$ ) (BINNEMANS 2005). Já as

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

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



**Figura 4** - Estruturas de algumas  $\beta$ -dicetonas utilizadas na coordenação aos íons  $\text{Ln}^{3+}$ : Acetilacetona (Hacac), Tenoyltrifluoroacetona (Htta), Hexafluoroacetilacetona (Hhfac) e Dibeonzoilmetano (Hdbm).

Fonte: (BINNEMANS 2005, CAMACHO 2013).

## 1.2 Filmes moleculares auto-organizados

### 1.2.1 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

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

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

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

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

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

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

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

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

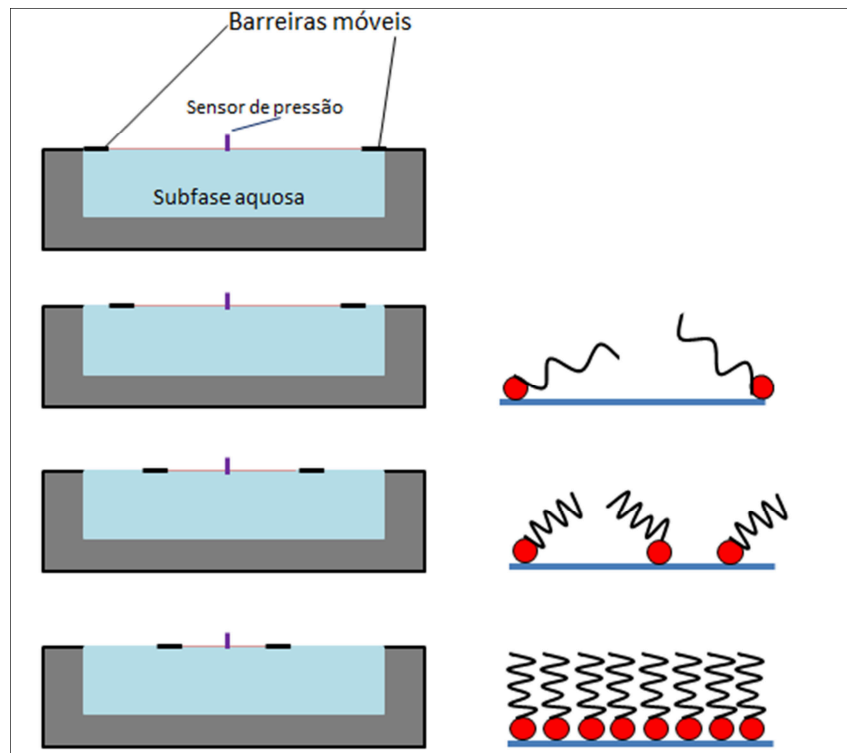
A partir do momento que há a completa evaporação do solvente, espera-se que as moléculas se organizem de tal forma que favorecem a situação mais estável e, para isso, há a auto organização das moléculas, onde a parte hidrofóbica se direciona para o ar e a parte hidrofílicas para a água.

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

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

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

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

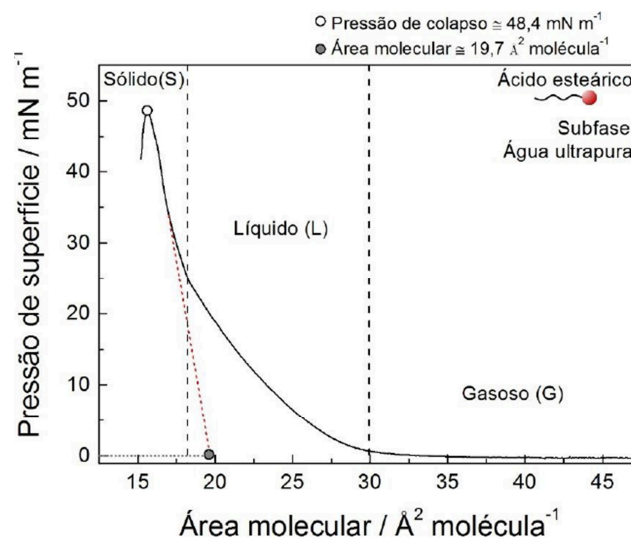


**Figura 5** - Esquema do grau de organização das moléculas dependente do fechamento das barreiras móveis em Cuba de Langmuir.

**Fonte:** Próprio autor.

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

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



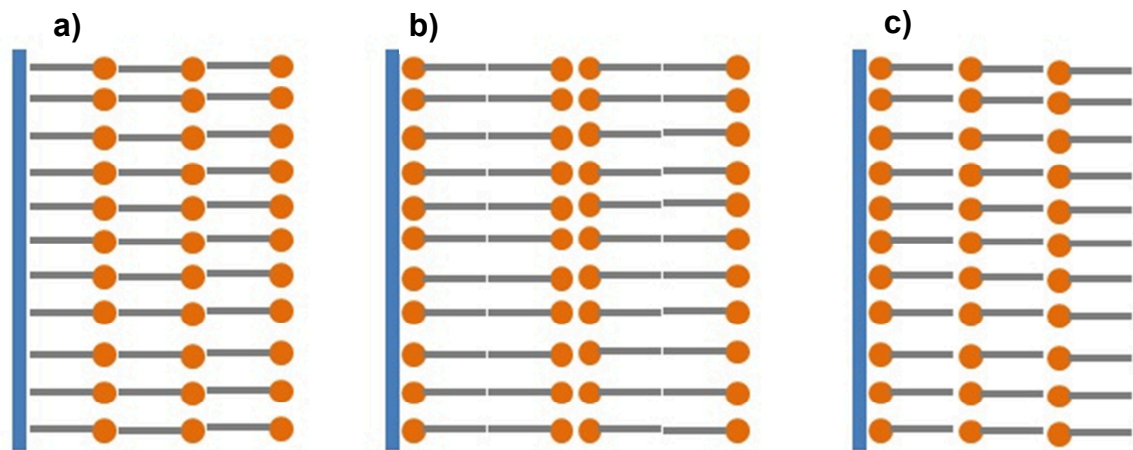
**Figura 6** - Isoterma  $\pi$  X  $A$  do surfactante ácido esteárico.  
**Fonte:** (OLIVEIRA 2016).

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

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

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

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



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

## 5 CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

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

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

Devem ser ressaltadas algumas considerações a partir desses resultados. Como o ácido esteárico é um ácido fraco e os complexos neutros possuem o ligante tta que contém o grupo  $-\text{CF}_3$ , a ligação de hidrogênio entre complexo e subfase aquosa pode estar favorecendo a formação de sistemas semelhantes à micelares, evidenciado pela formação de aglomerados, confirmados através das medidas de estabilidade. A substituição do agente espaçador ácido esteárico pelo DODA favoreceu a formação de um filme mais homogêneo, já que não há a ligação de hidrogênio, embora ainda seja um filme a ser melhor estudado.

## REFERÊNCIAS

- ADATI, R. D. **Complexos de európio e filmes moleculares orientados**. 2006. 169 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. In: GSCHNEIDNER, K. A.; BÜNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier, 2005. v. 35, Chap. 225, p. 107-272.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A general introduction to luminescent materials. In: \_\_\_\_\_. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994. Chap. 1, p. 1-9.
- BLODGETT, K. B. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 1007-1022, 1935.
- BÜNZLI, J.-C. G. The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry. **Inorganica Chimica Acta**, v. 139, p. 219-222, 1987.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of lanthanide photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide Luminescence**: photophysical, analytical and biological aspects. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. Chap. 1, p. 1-45.
- CAMACHO, S. A. **Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis ( $\beta$ -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2013.
- CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, p. 255-259, 1965.
- COTTON, S. The lanthanides: principles and energetics. In: \_\_\_\_\_. **Lanthanide and actinide chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons: 2006. Chap. 2, p. 9-22.
- CROSBY, G. A. et al. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 743-748, 1961.
- FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v. 28, p. 502-510, 2005.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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