

MATHEUS FELIPE SPADOTTO EBURNEO

Filmes de Langmuir com potencial para preparação de filmes de
Langmuir-Blodgett de polioxometalatos de európio (III) precursores e encapsulados:
organização e luminescência

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara

2023

E16f Eburneo, Matheus Felipe Spadotto

Filmes de Langmuir com potencial para preparação de filmes de Langmuir-Blodgett de polioxometalatos de európio(III) precursores e encapsulados : organização e luminescência / Matheus Felipe Spadotto Eburneo. -- Araraquara, 2023

71 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Química inorgânica. 2. Európio. 3. Filmes finos. 4. Luminescência. 5. Metais de terras raras. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Araraquara



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Filmes de Langmuir com potencial para preparação de filmes de Langmuir-Blodgett de polioxometalatos de Európio (III) precursores e encapsulados: Organização e luminescência"

AUTOR: MATHEUS FELIPE SPADOTTO EBURNEO

ORIENTADOR: MARCO AURELIO CEBIM

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

Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Fisico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

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

Dr. RENAN LIRA DE FARIAS (Participação Virtual)
Departamento de Química / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC - Rio de Janeiro

Araraquara, 03 de março de 2023

DADOS CURRICULARES

MATHEUS FELIPE SPADOTTO EBURNEO

I. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 14/04/1996

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Botucatu-SP

Filiação

Mãe: Amanda Fabiola de Oliveira Spadotto

Pai: Luciano Carlos Eburneo

II. FORMAÇÃO ACADEMICA

2015-2018: Graduação em Licenciatura em Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP - Campus Matão.

III. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

II Congresso de Extensão e II Mostra de Arte e Cultura do IFSP. Projeto: A Virtualidade da Química. 2015.

8º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP - Filmes cintiladores transparentes e flexíveis baseados em sistemas polioxometalato/polímero, 2017.

18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa - PB. Transparent and flexible luminescent system: [Eu(W5O18)2]9-/PVA hybrid polymeric films.

Dedico este trabalho à minha família, minha amada, meus amigos, a todos os professores e profissionais da educação que estiveram presentes na minha trajetória e a qualquer pessoa que de alguma maneira contribuiu com esta conquista.

Agradecimentos

Ao meu orientador **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim** e ao colaborador **Prof. Dr. Higor Henrique de Souza Oliveira** por todo suporte, compreensão, confiança e incentivo para a realização deste projeto e para meu desenvolvimento profissional.

Ao grupo de pesquisas do laboratório de Materiais Luminescentes (LML), por todo suporte, amizade e aprendizado.

À toda STPG, por todo respaldo e assistência durante o projeto.

À Deus e minha família, em especial à minha avó **Maria Aparecida de Oliveira Spadotto**, à minha mãe **Amanda Fabiola de Oliveira Spadotto**, aos meus irmãos **Vitor Gabriel Spadotto Ramos** e **Rafael Spadotto Pacheco**; e meu avô **Almir Spadotto** pelo apoio, amor e carinho incondicionais.

À minha amada **Isabella Gonçalves Domingues**, por toda compreensão, apoio, amor, carinho e companheirismo.

A todos os meus amigos, em especial à minha amiga **Rhayane Margutti Rocha**, por todo suporte e compreensão, tanto emocional quanto no laboratório, durante todo o projeto. Em especial também ao meu amigo **Marcus Augusto dos Santos Catai**, por todos os momentos, pela irmandade e experiências que compartilhamos durante esta trajetória.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES)- Código de Financiamento 001.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”

Leonardo da Vinci

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

O fenômeno da luminescência se dá pela emissão de radiação em forma de luz, nas regiões de infravermelho, visível ou ultravioleta, a partir da excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais. Atualmente, materiais luminescentes encontram aplicações em diversas áreas, como por exemplo, em iluminação artificial, optoeletrônica, sensoriamento, segurança, comunicação, medicina, dentre outras e são utilizados em uma variedade de dispositivos, como lâmpadas, telas (*displays*), *lasers*, sensores, marcadores e inúmeros outros. A busca por novos materiais ou novas conformações tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos científicos na área. Nesse cenário, destacam-se os polioxometalatos contendo íons lantanídeos, pois apresentam uma variedade de estruturas e propriedades e podem ser estruturados em diferentes conformações, tais como filmes finos organizados. Neste trabalho, foram preparados os polioxometalatos precursores $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e encapsulados $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e foram estudadas as propriedades luminescentes e a organização em filmes de Langmuir desses compostos. Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, reflectância difusa e testes de solubilidade evidenciaram que os sólidos foram preparados com sucesso. A avaliação das propriedades luminescentes mostrou que o encapsulamento dos polioxometalatos com o surfactante catiônico dimetildioctadecilamônio (DODA) resulta em processos de desativação não-radiativa dos níveis excitados, diminuindo a intensidade de emissão dos compostos encapsulados. Filmes de Langmuir estáveis dos polioxometalatos precursores e encapsulados foram preparados com sucesso pelos métodos semi-anfifílico e de encapsulamento, respectivamente. As isotermas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula evidenciaram que o método semi-anfifílico permite a preparação de filmes mais compactos e com maior estabilidade, em relação aos filmes preparados pelo método de encapsulamento. Todos os filmes de Langmuir preparados possuem potencial para a preparação de filmes de Langmuir-Blodgett.

Palavras-chave: *Európio; Filmes de Langmuir; Luminescência; Monocamadas; Polioxometalatos.*

ABSTRACT

The phenomenon of luminescence occurs through the emission of radiation in the form of light, in the infrared, visible or ultraviolet regions, from the excitation of atoms, ions, molecules or materials. Currently, luminescent materials find applications in several areas, such as artificial lighting, optoelectronics, sensing, security, communication, medicine, among others, and are used in a variety of devices, such as lamps, screens (displays), lasers, sensors, markers and countless others. The search for new materials or new conformations has been the object of study of several scientific works in the area. In this scenario, the polyoxometalates containing lanthanide ions stands out, as they have a variety of structures and properties and can be structured in different conformations, such as organized thin films. In this work, precursor polyoxometalates $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ and $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ and encapsulated $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ and $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ were synthesized. Luminescent properties and organization in Langmuir films of these compounds were studied. Vibrational spectroscopy measurements in the infrared region, diffuse reflectance and solubility tests showed that the solids were successfully prepared. The evaluation of the luminescent properties showed that the encapsulation of the polyoxometalates with the cationic surfactant dimethyldioctadecylammonium (DODA) results in non-radiative deactivation processes of the excited levels, decreasing the emission intensity of the encapsulated compounds. Stable Langmuir films of precursor and encapsulated polyoxometalates were successfully prepared by semi-amphiphilic and encapsulation methods, respectively. The surface pressure isotherms as a function of the available area per molecule showed that the semi-amphiphilic method allows the preparation of more compact films with greater stability, in relation to the films prepared by the encapsulation method. All prepared Langmuir films have potential for preparing Langmuir-Blodgett films.

Keywords: *Europium; Langmuir Film; Luminescence; Monolayers; Polyoxometalates.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$), mostrando a magnitude relativa do desdobramento provocado pelo efeito da repulsão elétron-elétron, do acoplamento spin-órbita e do campo cristalino.....	16
Figura 2.	Esquema de topografia e classificação dos polioxometalatos.	18
Figura 3.	Principais estruturas dos polioxometalatos.	19
Figura 4.	Possibilidades de automontagem de polioxometalatos.....	22
Figura 5.	Representação esquemática do polioxometalato $[\text{H}_3\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}$ encapsulado por surfactantes: $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$	26
Figura 6.	Representação esquemática da organização de filmes de Langmuir de polioxometalatos: (1) semi-anfifílico: polioxometalato dissolvido na subfase interage eletrostaticamente com surfactante catiônico na superfície, (2) encapsulamento: o cátion simples é substituído por um cátion surfactante e o polioxometalato encapsulado é organizado na superfície, (3) substituição anfifílica: o polioxometalato é funcionalizado com cadeias carbônicas hidrofóbicas e o polioxometalato funcionalizado é organizado na superfície.	28
Figura 7.	Representação esquemática da síntese do polioxometalato $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	30
Figura 8.	Representação esquemática da síntese do polioxometalato $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	31
Figura 9.	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido DODA-Br.	36
Figura 10.	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	37
Figura 11.	Região entre 400 e 1200 cm^{-1} do espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$. Designação dos átomos de oxigênio: b = em ponte, c = central e t = terminal.....	38
Figura 12.	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$	39
Figura 13.	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	40
Figura 14.	Região entre 400 e 1200 cm^{-1} do espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})^{7-}$. Designação dos átomos de oxigênio: a = ligado ao átomo central (neste caso, P), b = ligado pelo vértice, c = ligado pela aresta e d = terminal.	41
Figura 15.	Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	42
Figura 16.	Espectro de reflectância difusa do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	43
Figura 17.	Espectro de reflectância difusa do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$	44
Figura 18.	Espectro de reflectância difusa do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	45
Figura 19.	Espectro de reflectância difusa do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$	45

Figura 20.	Espectro de excitação do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598,0 nm).....	47
Figura 21.	Espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrados a 298 K, com excitação em 275,0 nm (TCLM) e 394,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).....	47
Figura 22.	Espectro de excitação do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 nm).....	49
Figura 23.	Espectros de emissão do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 260,0 nm (TCLM), 393,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e 463,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$).	49
Figura 24.	Espectro de excitação do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 nm).....	50
Figura 25.	Espectros de emissão do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 270,0 nm (TCLM) e 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).....	51
Figura 26.	Espectro de excitação do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (626,5 nm).....	52
Figura 27.	Espectros de emissão do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 285,0 nm (TCLM), 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e 465,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$).	53
Figura 28.	Curva de decaimento da emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598,0 nm), com excitação em 394,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).....	54
Figura 29.	Curva de decaimento da emissão do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 nm), com excitação em 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).....	55
Figura 30.	Curva de decaimento da emissão do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (626,5 nm), com excitação em 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).....	55
Figura 31.	Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).....	57
Figura 32.	Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).	57
Figura 33.	Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).....	59
Figura 34.	Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).....	59
Figura 35.	Curva de estabilidade do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).....	61
Figura 36.	Curva de estabilidade do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento). ..	61
Figura 37.	Curva de estabilidade do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).....	62

Figura 38.	Curva de estabilidade do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado (DODA) ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂] sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).....	62
Figura 39.	Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de Na ₉ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂].nH ₂ O 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ (método semi-anfifílico).....	64
Figura 40.	Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado (DODA) ₉ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂] sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).....	64
Figura 41.	Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de K ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂] 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ (método semi-anfifílico).....	65
Figura 42.	Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado (DODA) ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂] sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).....	65

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Designação dos átomos de oxigênio: b = em ponte, c = central e t = terminal..... 38
- Tabela 2.** Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Designação dos átomos de oxigênio: a = ligado ao átomo central (neste caso, P), b = ligado pelo vértice, c = ligado pela aresta e d = terminal. 41
- Tabela 3.** Deslocamento das barreiras e variação da área molecular registrados nos experimentos de estabilidade dos polioxometalatos precursores e encapsulados, durante 2,5 horas... 63

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.1.	Materiais luminescentes	15
1.1.1.	<i>Luminescência em íons lantanídeos trivalentes</i>	<i>15</i>
1.1.2.	<i>Íons Eu^{3+}: características e luminescência</i>	<i>17</i>
1.2.	Polioxometalatos	18
1.2.1.	<i>Automontagem de polioxometalatos.....</i>	<i>21</i>
1.2.2.	<i>Polioxometalatos funcionalizados.....</i>	<i>23</i>
1.3.	Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett.....	24
1.3.1.	<i>Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polioxometalatos</i>	<i>25</i>
1.3.2.	<i>Preparação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polioxometalatos</i>	<i>26</i>
2.	OBJETIVOS	29
2.1.	Objetivo Geral	29
2.2.	Objetivos Específicos	29
3.	METODOLOGIA.....	30
3.1.	Síntese dos polioxometalatos precursores	30
3.1.1.	<i>Síntese do polioxometalato precursor $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$</i>	<i>30</i>
3.1.2.	<i>Síntese do polioxometalato precursor $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$.....</i>	<i>31</i>
3.2.	Síntese dos polioxometalatos encapsulados	31
3.3.	Preparação dos filmes de Langmuir	32
3.3.1.	<i>Método semi-anfifílico.....</i>	<i>32</i>
3.3.2.	<i>Método de encapsulamento</i>	<i>33</i>
3.4.	Caracterização dos sólidos	33
3.4.1.	<i>FT-IR</i>	<i>33</i>
3.4.2.	<i>UV-Vis EAS</i>	<i>34</i>
3.4.3.	<i>UV-PLS.....</i>	<i>34</i>
3.5.	Caracterização dos filmes	34
3.5.1.	<i>Isotermas $\pi \times A$.....</i>	<i>34</i>
3.5.2.	<i>Curvas de estabilidade</i>	<i>35</i>
3.5.3.	<i>Curvas de histerese.....</i>	<i>35</i>
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÓLIDOS.....	36
4.1.	FT-IR	36
4.2.	UV-Vis EAS	42
4.3.	UV-PLS	46
4.3.1.	<i>Espectros de excitação e emissão</i>	<i>46</i>
4.3.2.	<i>Tempo de vida.....</i>	<i>53</i>

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES: FILMES ORGANIZADOS	56
5.1.	Isotermas $\pi \times A$	56
5.2.	Estabilidade.....	60
5.3.	Histerese.....	63
6.	CONCLUSÕES	66
7.	PERSPECTIVAS	67
	REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais luminescentes

A ocorrência da luminescência se dá pela emissão de radiação em forma de luz, nas regiões de infravermelho, visível ou ultravioleta, a partir da excitação de átomos, íons, moléculas ou materiais (BLASSE; GRABMAIER, 1994a). Este fenômeno, por ocorrer de forma natural, como por exemplo em minerais, alguns tipos de seres vivos e auroras polares, foi e é deslumbrante ao homem, desde suas primeiras observações na antiguidade, até a contemporaneidade.

Com o desenvolvimento do conhecimento científico e tecnológico, foi possível ao homem não apenas a compreensão dos processos físicos e químicos relacionados ao fenômeno da luminescência, como também foi possível utilizá-la em materiais e dispositivos com aplicações nas mais diversas áreas, como no campo da eletrônica, optoeletrônica, engenharia, medicina, comunicação, iluminação artificial, dispositivos e sensores (KITAI, 2008).

Materiais luminescentes inorgânicos são conhecidos aproximadamente desde o século X na China e Japão, assim como na Europa no período final da Idade Média. Por muito tempo, os materiais luminescentes foram utilizados apenas com propósitos decorativos, sendo apenas no século XIX o surgimento do primeiro grande marco relativo da área, com a criação dos primeiros dispositivos que realizavam a conversão de fontes de excitação em radiações eletromagnéticas compreendidas entre a região infravermelha e ultravioleta (FELDMANN et al, 2003).

Dentre estes materiais inorgânicos, se destacam os que contém íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) devido às suas propriedades luminescentes e magnéticas singulares, tornando-os um interessante objeto de pesquisa para a ciência e para a indústria (HÄNNINEN; HÄRMA, 2011).

1.1.1. Luminescência em íons lantanídeos trivalentes

Os lantanídeos são elementos que se localizam no sexto período da tabela periódica, entre o lantânio ($Z=57$) e o lutécio ($Z=71$). Seu estado de oxidação mais estável é o trivalente, cuja configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f^n$ e estes se diferenciam dos metais do bloco d por uma série de características químicas interessantes. Estes metais possuem um amplo número de coordenação possível ($\text{NC} = 6-12$, porém são conhecidos compostos com $\text{NC} = 2, 3$ ou 4); a geometria da coordenação é

determinada pelos fatores estéricos dos ligantes; formam complexos iônicos com fácil troca de ligantes; possuem os orbitais $4f$ protegidos do ambiente químico pelos orbitais externos $5s^2$ e $5p^6$, preservando suas propriedades espectroscópicas e magnéticas; e apresentam, em comparação com os metais do bloco d, espectros mais nítidos e menores desdobramentos do campo cristalino (COTTON, 2006).

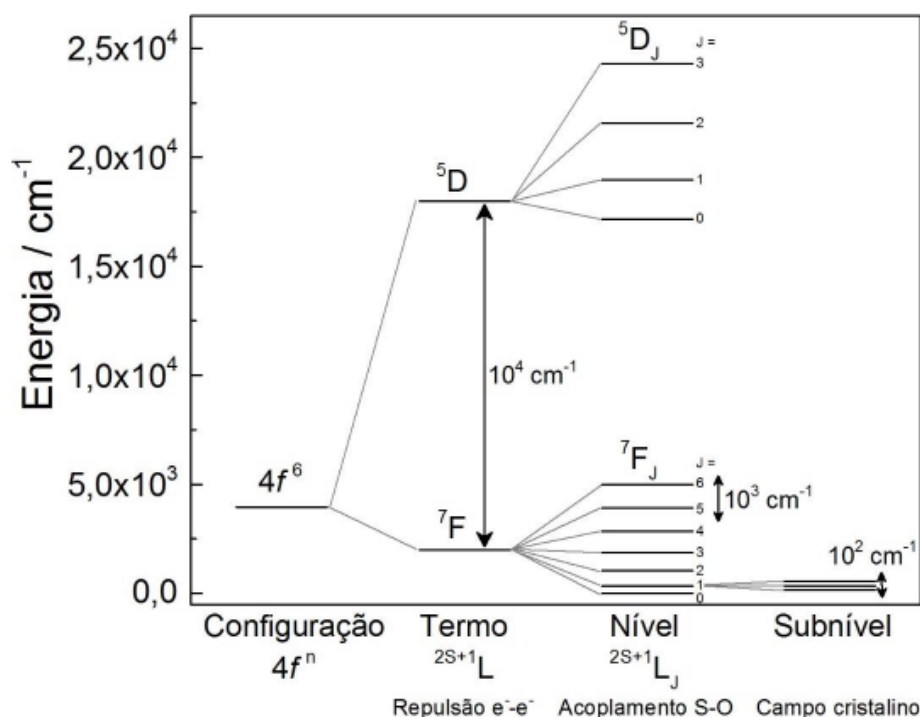
A degenerescência da configuração eletrônica $4f$ se dá pelo coeficiente binomial:

$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{Equação 1}$$

Onde n é o número de elétrons dos orbitais $4f$.

A quebra desta degenerescência se dá por diversos fatores com diferentes magnitudes atuantes no íon lantanídeo, representado na **Figura 1**, pelo diagrama de energia parcial do íon Eu^{3+} ($4f^6$).

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



Fonte: (Oliveira, 2016).

O desdobramento de maior magnitude (10^4 cm^{-1}), representa a repulsão e^-e^- , que é resultado da interação eletrostática entre os diferentes elétrons contidos nos orbitais $4f$, descritos pelos termos espectroscópicos ^{2S+1}L . Os desdobramentos relativos ao acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) é resultado da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo, descritos pelos níveis de energia $^{2S+1}L_J$. O desdobramento de menor magnitude (10^2 cm^{-1}) representa o efeito de campo cristalino, que, devido a proteção dos orbitais $4f$ pelos orbitais externos e preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, evidencia a pequena interação entre os elétrons dos ligantes com os orbitais $4f$, desdobrando os níveis de energia em subníveis $(2J+1)$ (BINNEMANS, 2015).

A luminescência dos íons lantanídeos trivalentes resulta das transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f-4f$ entre os níveis $^{2S+1}L_J$ desdobrados pelo campo cristalino. Pela regra de seleção de Laporte, estas transições $4f-4f$ são proibidas por paridade, porém, esta regra é relaxada quando o íon lantanídeo se encontra em um ambiente químico, não isolado. Isto ocorre devido ao acoplamento eletrônico-vibracional em conjunto com a ação do campo cristalino, promovendo a mistura das funções de onda de configurações mais energéticas às funções de onda da configuração $4f^n$ (BINNEMANS, 2015; COTTON, 2006).

Sendo assim, os materiais luminescentes contendo íons Ln^{3+} são interessantes objetos de estudo e aplicações tecnológicas, pela possibilidade de uma elevada intensidade de emissão, além de transições pouco influenciadas pelo ambiente químico por conta da proteção dos orbitais $4f$, fornecendo linhas em regiões características do espectro.

1.1.2. Íons Eu^{3+} : características e luminescência

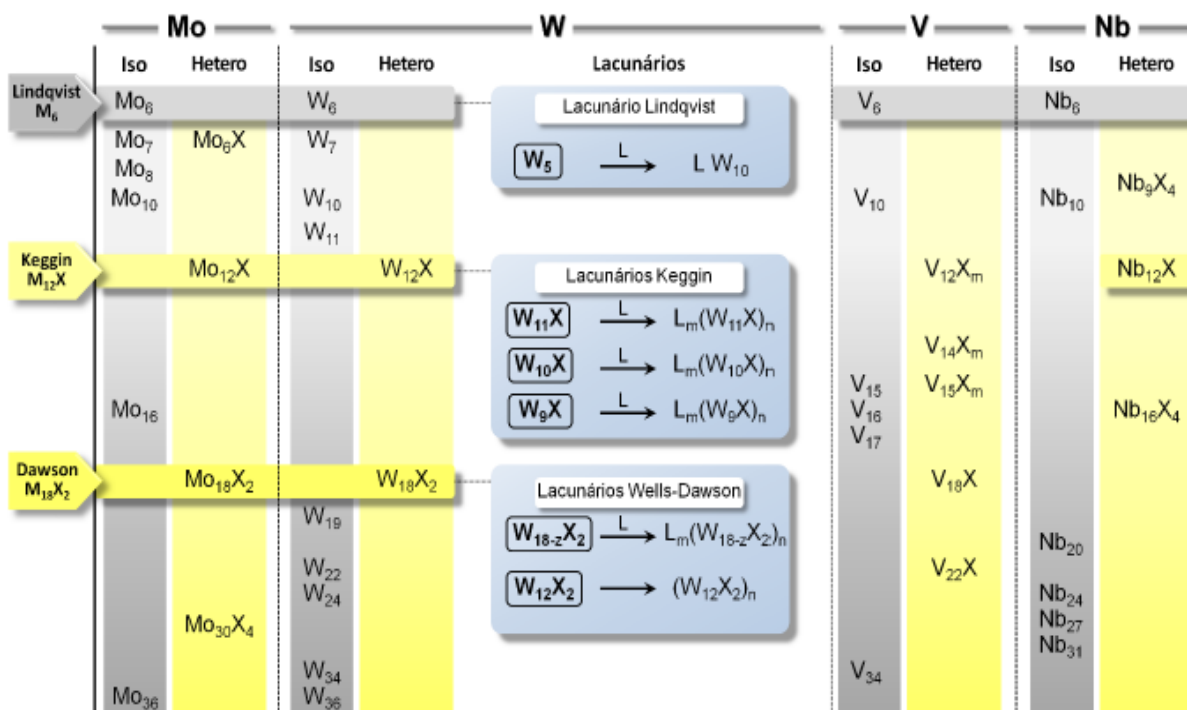
Dentre os íons lantanídeos, o íon Eu^{3+} possui características interessantes e particulares que o permite ser empregado como sonda espectroscópica analítico-estrutural. Este íon, isoladamente, apresenta uma emissão intensa na região da cor vermelha no espectro eletromagnético, com uma elevada pureza de cor, elevado rendimento quântico e tempo de vida da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} segundos. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (ver níveis de energia na **Figura 1**) são responsáveis pelas linhas características da emissão deste íon, que fornecem informações sobre a microsimetria ao redor do mesmo. Isto só é possível por conta de todas as transições

serem induzidas por dipolo elétrico (DE), exceto a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que por sua vez é induzida por dipolo magnético, ou seja, independe de simetria e ambiente químico. Com isso, é possível comparar as diferentes transições para que haja a compreensão do ambiente químico e da microssimetria envolvendo o íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015; BUNZLI; ELISEEVA, 2011; BALLARDINI et al, 1984).

1.2. Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POM) formam uma grande classe de compostos com rica topologia, como pode ser visto na **Figura 2**, apresentam propriedades químicas e físicas notáveis, além de serem de grande interesse em diferentes campos, como na catálise, medicina e ciência dos materiais (OUAHAB, 1998).

Figura 2. Esquema de topografia e classificação dos polioxometalatos.

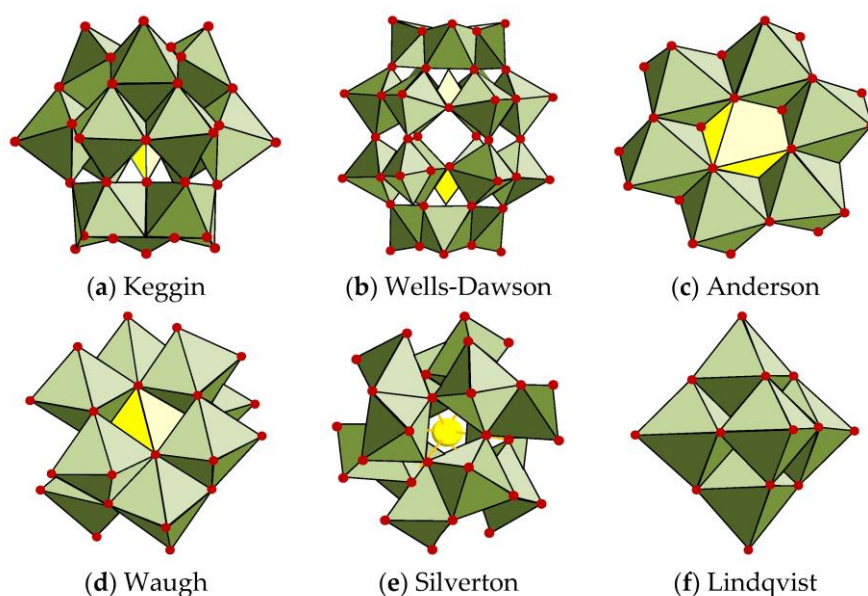


Fonte: (Oliveira, 2016).

Estes compostos inorgânicos são definidos como *nanoclusters* de óxidos de metais de transição. Dentre os principais, se encontram os compostos de tungstênio, molibdênio, vanádio e nióbio. Estas estruturas possuem geometria e tamanho definidos e se assemelham a fragmentos discretos de óxidos metálicos (FAN; HAO; WEI, 2012).

Estruturalmente, os polioxometalatos são constituídos por poliedros de coordenação do tipo $(MO_x)_n$, onde M representa um íon metálico com elevado número de oxidação. Devido às interações do tipo π M-O, o íon metálico encontra-se deslocado em relação aos vértices que constituem a superfície do poliedro. Na **Figura 3** é possível observar as principais estruturas dos polioxometalatos.

Figura 3. Principais estruturas dos polioxometalatos.



Fonte: (STAMATE, et al, 2020).

Em âmbito geral, estes polioxometalatos podem se coordenar a cátions, pois são geralmente aniônicos. Com isso, *clusters* de estruturas mais complexas podem surgir, seguindo a fórmula $L_m(MO_x)_n$, onde L é um cátion de metal de transição.

Mesmo os polioxometalatos possuindo estruturas complexas, seu método de preparação é relativamente simples, consistindo na acidificação de uma solução aquosa contendo o oxiânion de interesse. Este é o método tradicional (método de nucleação) e mais simples na preparação desta classe de compostos. Porém, os aspectos relacionados à síntese podem ser expandidos, alterando aspectos como, por exemplo, a adição de cátions metálicos ou orgânicos, que podem se coordenar ao *cluster* ou com a adição de misturas de solventes orgânicos em meio aquoso. (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010).

Neste âmbito, é possível explorar diversas variáveis na síntese destes *clusters*, como as próprias condições do processo (temperatura, pressão, pH, refluxo,

dentre outras), a concentração do oxianion, o solvente a ser usado e a adição de íons ou ligantes de interesse.

Pelo potencial de aplicação dos polioxometalatos, estes materiais são interessantes objetos de estudo, uma vez que podem assumir diversas estruturas com diferentes propriedades físicas e químicas características. Isto é de suma importância, pois os polioxometalatos podem ser utilizados na confecção de novos materiais com diferentes aplicações na área das ciências físicas, químicas e biológicas (LONG; TSUNASHIMA; CRONIN, 2010; OUAHAB, 1998).

Dentre as áreas aplicáveis, esta classe de compostos se mostra promissora em catálise, biomedicina, química analítica, eletroquímica e com um destaque em ciência dos materiais, por conta da possibilidade de inserção em dispositivos multifuncionais, uma vez que suas propriedades ópticas, magnéticas e elétricas são únicas (LIU; TANG, 2010). Contudo, o emprego deste tipo de material em dispositivos multifuncionais exige o desenvolvimento de métodos para integração e orientação dos *clusters* em conformações específicas.

As características dos polioxometalatos influenciam a dimensionalidade e o aspecto físico das propriedades do estado sólido, produzindo novas organizações moleculares com fortes interações eletrostáticas entre os blocos moleculares estruturais. A presença de metais de transição nestes precursores oferece a possibilidade de introduzir centros paramagnéticos e também de modular os parâmetros geométricos e as propriedades eletrônicas, graças à coordenação química, alterando os ligantes nestes metais.

Os polioxometalatos também são fortes aceitadores de elétrons, oferecendo a oportunidade de preparar um par doador orgânico-aceitador inorgânico (ODIA), que são materiais com um estado de valência misto nas unidades orgânicas e inorgânicas constituintes (OUAHAB, 1998).

Com a possibilidade da inserção de um íon metálico na estrutura do polioxometalato pela exploração das variáveis na síntese, a integração de íons lantanídeos (Ln^{3+}) na estrutura de polioxometalatos ($\text{L}_m(\text{MO}_x)_n$, onde $\text{L} = \text{Ln}^{3+}$, fornece diversas características interessantes a serem exploradas, como suas propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas.

Dentre estas propriedades, a óptica se destaca por conta das propriedades luminescentes únicas dos lantanídeos, oferecendo perspectivas atrativas para a

obtenção de dispositivos ópticos de alto desempenho. (BINNEMANS, 2015; BUNZLI; ELISEEVA, 2011).

Além disto, pesquisas relacionadas à modificação e montagem de polioxometalatos, com a finalidade de obter estruturas compostas mais funcionais, tem aumentado consideravelmente. O destaque na aplicação dos polioxometalatos é o controle da estrutura de superfície e propriedades, e sua capacidade de formar estruturas ordenadas em duas e três dimensões, promovendo um avanço na síntese e construção de dispositivos em nanoescala, tais como sensores, nano-reatores, filmes bidimensionais e diversos outros (FAN, HAO, WEI, 2012).

1.2.1. Automontagem de polioxometalatos

Um dos aspectos mais interessantes da química dos polioxometalatos está no fato de que os *clusters* podem ser vistos como blocos de construção, sendo o controle na montagem desejável para sintetizar novas arquiteturas com diversas funcionalidades.

No entanto, apesar da pesquisa cada vez mais intensa nesta área, o entendimento da complexidade dos mecanismos de formação e processos de automontagem que governam a formação da estrutura dos POM permanece limitada.

Na prática, essa falta de entendimento leva à experimentação onde a manipulação de parâmetros de reação nas sínteses de POM em um “recipiente único”, comumente usada para melhorar a eficiência de uma reação química, geralmente leva à formação de novas estruturas de POM, embora por uma abordagem um tanto casual.

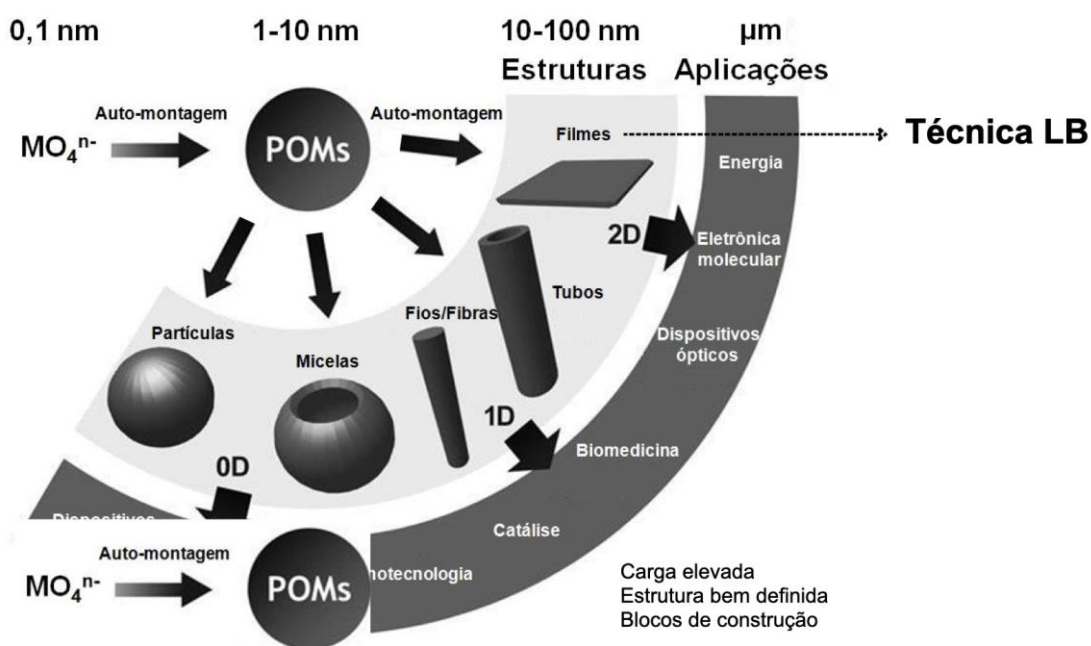
Por exemplo, na área de compostos híbridos orgânicos-inorgânicos de polioxometalatos, embora tenham sido realizadas investigações de estado sólido usando ligantes tris (alkoxo) com POMs, ou seja, usando POMs do tipo Anderson, Lindqvist e Dawson, juntamente com investigações de outras arquiteturas, houve muito pouca pesquisa sobre os processos de automontagem que governam a formação dessas estruturas em solução.

Particularmente, o uso de espectrometria de massa para auxiliar na elucidação dos rearranjos e processos de agregação envolvidos tem, até agora, sido negligenciado. Assim, há uma necessidade clara e urgente de desenvolver abordagens para preencher a lacuna entre estudos de estado sólido e de soluções

para que as principais características dos mecanismos de automontagem de *clusters* de polioxometalato possam ser reveladas (WILSON, et al., 2011).

O fato dos POM terem uma carga alta, estruturas bem definidas, serem baseados em blocos de construção e de se formarem por automontagem, significa que eles têm um grande potencial para abranger várias escalas de comprimento, como pode ser observado na Figura 4, que mostra a variedade de estruturas provenientes da automontagem de polioxometalatos, além das escalas de comprimento e controle que podem ser alcançados usando blocos de construção baseados em POM (OLIVEIRA, 2016; LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, 2010).

Figura 4. Possibilidades de automontagem de polioxometalatos.



Fonte: Adaptada de (LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, 2010) pelo coorientador.

Por exemplo, o conjunto de *clusters* $\{\text{Mo}_{154}\}$, em baixo pH sob condições redutoras de Na_2MoO_4 , pode sofrer um processo de automontagem para formar estruturas semelhantes a vesículas compostas por cerca de 1200 aglomerados em forma de roda $\{\text{Mo}_{154}\}$ em solução (LIU T, DIEMANN E, LI H, DRESS AW, MÜLLER A, 2003).

Da mesma forma, o *cluster* $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ também sofre um processo de automontagem para formar um macro íon esférico baseado no heteropolioxometalato $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, que se organiza em vesículas de camada única de 50-60 nm de diâmetro.

Junto com estruturas montadas eletrostaticamente, a montagem de estruturas lacunares para um tamanho de muitos nanômetros pode ser alcançada usando metais de transição como ligantes e a montagem de nanopartículas pode ser mediada por polioxometalatos.

1.2.2. Polioxometalatos funcionalizados

Ainda explorando as variáveis de síntese dos polioxometalatos, além da inserção dos íons lantanídeos, em especial o íon Eu^{3+} , há a possibilidade de inserir ligantes de interesse na estrutura poliédrica destes compostos. Com isso, surge a possibilidade de estudo de novas propriedades físico-químicas, revelando ainda mais a importância de se investigar essa classe de compostos (ARTETXE, et al, 2015; LI, et al, 2014).

Estes compostos podem ser modificados por surfactantes orgânicos para formar estruturas orgânico-inorgânicas baseadas em polioxometalatos. Estas estruturas possuem propriedades anfífilas e tendem a se auto-organizar tridimensionalmente, quando em solventes orgânicos. Polioxometalatos modificados pelo surfactante catiônico dimetildioctadecilamônio (DODA, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$) formam *clusters* encapsulados de surfactantes (SEC, do inglês *surfactant-encapsulated clusters*). Os SEC se auto-organizam espontaneamente em uma monocamada de filme de Langmuir (FAN, HAO, WEI, 2012).

O método de encapsulamento de polioxometalatos, que consiste na substituição de cátions simples, como Na^+ e K^+ , por cátions que proporcionem novas propriedades ao polioxometalato precursor, expande as possibilidades de aplicações destes compostos em dispositivos multifuncionais por representar a possibilidade de preparar uma nova classe de materiais promissores, os polioxometalatos encapsulados. O encapsulamento deste tipo de material aprimora ou adiciona novas características ao polioxometalato precursor (LI, et al, 2014).

Nos polioxometalatos, a substituição dos contra-íons simples por surfactantes catiônicos, por exemplo, dá ao composto uma característica anfífila e viabiliza a conformação destes materiais em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (CLEMENTE-LÉON, et al., 2005b; ITO; YAMASE, 2006).

Os polioxometalatos podem atuar como reservatório de elétrons, além disso, são reversivelmente reduzidos ao adicionar um número considerável de elétrons,

gerando assim espécies de valência mista, como por exemplo os chamados heteropoliazuis (*heteropoly blue*). Já as moléculas e polímeros orgânicos são materiais elétrica e opticamente ativos e suas estruturas moleculares e propriedades fotoelétricas podem ser facilmente modificadas, fazendo assim com que a natureza molecular desses dois tipos de materiais ofereça a oportunidade de formar híbridos moleculares nos quais a interação entre os elétrons do *cluster* d e elétrons π orgânicos deslocalizados pode ser explorada a nível molecular (LIU, et al, 2012).

1.3. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Em termos de aplicabilidade dos polioxometalatos, a conformação é de extrema importância para a inserção destes materiais em dispositivos, e sua escolha gera impactos diretos no custo e na área de aplicação do polioxometalato (OLIVEIRA, 2016).

Na busca por novas conformações, filmes moleculares auto-organizados oferecem diversas vantagens, como o controle organizacional dos blocos de construção em nível molecular. Assim, é possível manipular e controlar a nanoarquitetura do material em sua extensão com um baixo custo de confecção, por conta da espontaneidade do processo, que requer baixa energia. Sendo assim, esta conformação se mostra notável no âmbito do desenvolvimento nanotecnológico (SAKAKIBARA; HILL; ARIGA, 2011).

O processo de conformação dos filmes auto-organizados permite estruturar materiais multifuncionais em sistemas bidimensionais, que podem apresentar propriedades distintas daquelas observadas para o mesmo material em sistemas tridimensionais, sendo possível controlar diversas variáveis na confecção destes materiais, elevando o interesse de aplicação tecnológica do composto em dispositivos.

Para a preparação destes filmes, as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) são ferramentas experimentais que se destacam por suas particularidades na preparação de filmes mono/multicamadas de maneira controlada. Estes filmes podem ser aplicados como sensores químicos, eletrodos ou em dispositivos optoeletrônicos (CLEMENTE-LEÓN, 2005).

A técnica de Langmuir-Blodgett para o preparo de filmes se baseia no espalhamento de moléculas de caráter anfifílico (molécula com uma região polar e outra apolar) sobre uma subfase. Após o espalhamento, são acionadas barreiras

móveis que comprimem a monocamada de moléculas, resultando em sua organização decorrente da aproximação das moléculas antes distribuídas sobre a subfase, formando o denominado filme de Langmuir. Normalmente, estes filmes são de difícil aplicação tecnológica e por esta razão são preparados para estudo da organização das moléculas e das propriedades da monocamada, além de serem precursores para a preparação de filmes LB.

O preparo do filme Langmuir-Blodgett consiste na transferência da monocamada auto-organizada sobre a subfase (filme de Langmuir) para um substrato sólido produzindo o chamado filme LB, que possui a possibilidade de ser mais facilmente incorporado em dispositivos tecnológicos (LANGMUIR, 1934; FERREIRA et al, 2005; OLIVEIRA, 2016).

1.3.1. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polioxometalatos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em POM representam uma nova classe de materiais e podem ser aplicados em dispositivos multifuncionais, quando conformados em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, por exemplo. Um passo importante na síntese desses materiais híbridos é a introdução de grupos funcionais que podem gerar polioxometalatos com propriedades novas ou aprimoradas, como moléculas anfifílicas, materiais híbridos fluorescentes, dentre outros (LI, et al, 2016).

A construção de filmes híbridos orgânico-inorgânicos de polioxometalatos e polímeros orgânicos tem sido realizada a partir do método de síntese *layer by layer* (ou camada por camada), um método que se baseia na interação eletrostática entre camadas alternadas de um material para produzir filmes multicamadas. Dentre as técnicas conhecidas para a preparação de filmes moleculares, a técnica de Langmuir-Blodgett pode ser empregada como uma maneira eficiente de organizar estruturalmente os polioxometalatos em filmes organizados (CLEMENTE-LEÓN, 2005; FAN, HAO, WEI, 2012).

Os filmes híbridos sintetizados a partir das técnicas de Langmuir e Langmuir-Blodgett, contendo *clusters* de polioxometalatos, possuem controle de uniformidade e orientação de cada camada em nível molecular. Além disso, a escolha correta do polioxometalato permite a preparação de filmes LB com propriedades

magnéticas, eletrocrômicas e luminescentes (CLEMENTE-LEON, et al, 2005; FAN, HAO, WEI, 2012).

1.3.2. Preparação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polioxometalatos

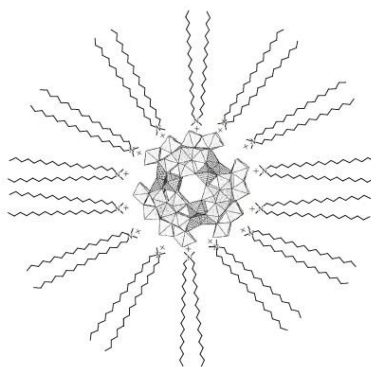
Há três tipos de métodos distintos para a preparação de filmes de Langmuir baseados em sistemas de polioxometalatos/surfactantes, com características anfífilas: semi-anfifílico; encapsulamento e substituição anfifílica.

O **método semi-anfifílico** aproveita as propriedades de adsorção dos *clusters* aniônicos do polioxometalato contidos em subfase aquosa. Nesse método, a interação eletrostática entre surfactantes orgânicos catiônicos espalhados sobre uma subfase aquosa e os POM dissolvidos na subfase, faz com que ocorra a auto-organização das moléculas e a formação do filme.

O **método de encapsulamento** é baseado na substituição dos cátions simples de sais de polioxometalatos por surfactantes catiônicos, conferindo característica anfifílica ao POM resultante, que pode ser disperso sobre subfase aquosa e organizado diretamente na superfície.

Os primeiros exemplos deste tipo foram os sais de DODA com heteropolioxomolibidatos de alta nuclearidade $[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}$ e $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ (KURTH, et al, 2000). Estes *clusters* encapsulados de surfactante (SEC) são formados por núcleos singulares de polioxometalato (*core*), encapsulados por uma camada de moléculas de DODA (*shell*), unidas por interação eletrostática, como pode ser visto na **Figura 5**.

Figura 5. Representação esquemática do polioxometalato $[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{21-}$ encapsulado por surfactantes: $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$.



Fonte: (CLEMENTE-LEON, et al, 2005).

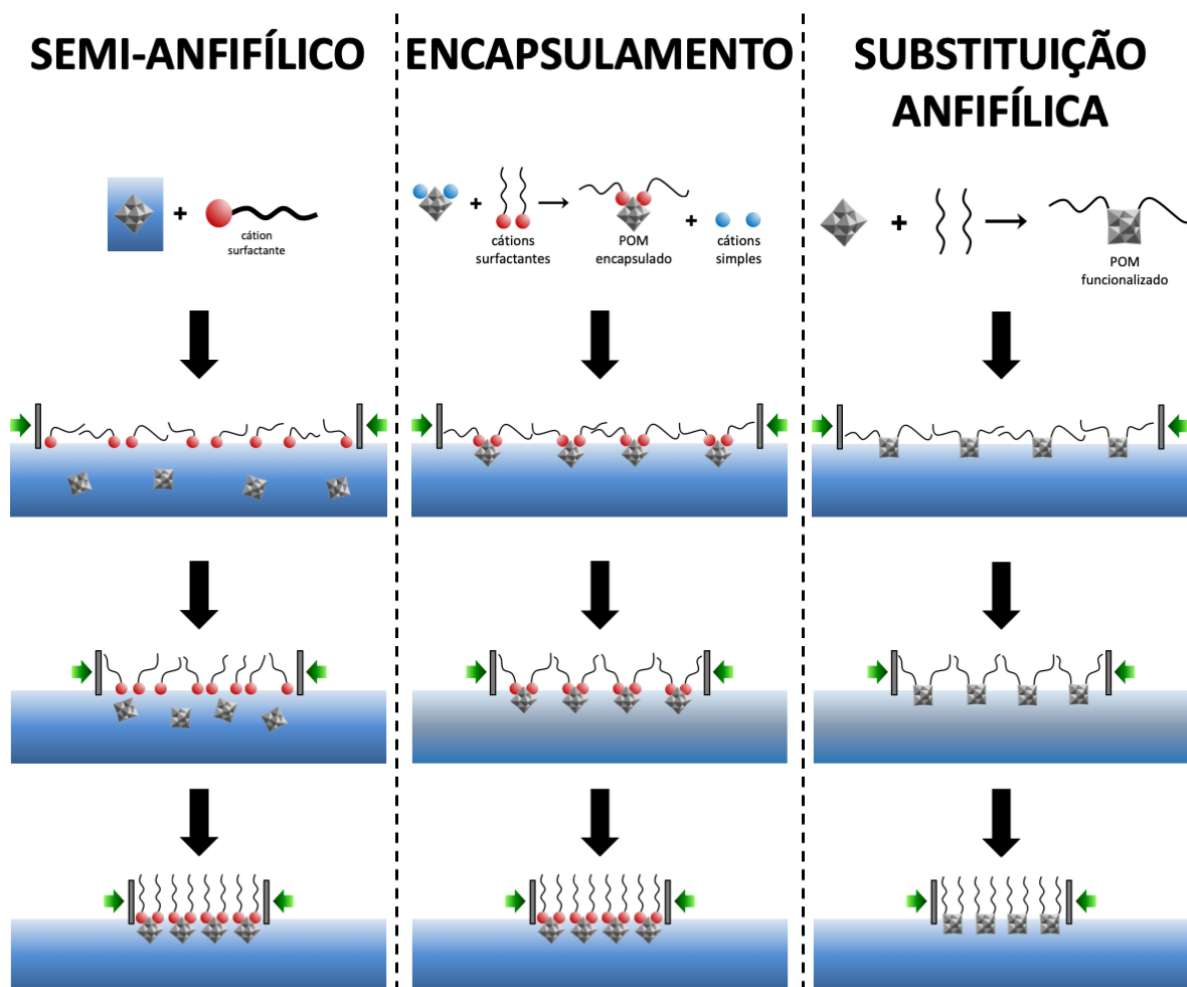
Para a preparação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett do sistema $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$, o polioxometalato encapsulado foi dissolvido em solvente orgânico e então espalhado sobre uma subfase de água pura. A caracterização dos filmes mostra que a estrutura *core-shell* do SEC é preservada na transferência do filme LB e que as cadeias alquílicas estão desordenadas. A espessura média por monocamada dos filmes LB obtidos do SEC $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}]$ é muito próxima à obtida para filmes LB de um heteropolioxomolibdato similar, $[\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6(\text{NO})_6\text{O}_{174}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15-}$, também preparado pelo método semi-anfifílico.

Mais recentemente, foram preparados filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de SEC dos polioxometalatos $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{As}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$, $[\text{H}_3\text{Mo}_{57}\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{189}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{VO})_6]^{15-}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$. As propriedades luminescentes dos filmes LB preparados com o SEC $[\text{Eu}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ são diferentes das propriedades do mesmo polioxometalato preparado pelo método semi-anfifílico. Essas diferenças podem ser causadas pelas diferenças estruturais de organização deste POM dentro dos filmes LB obtidos pelos dois métodos, mesmo que a periodicidade da estrutura lamelar seja a mesma para ambos os filmes (4,9 nm) (CLEMENTE-LEON, et al, 2005).

O **método de substituição anfifílica** se baseia na síntese de um polioxometalato anfifílico que possui cadeias carbônicas hidrofóbicas ligadas covalentemente na sua estrutura. O polioxometalato funcionalizado é então espalhado sobre a subfase aquosa para a formação dos filmes de Langmuir e LB (CLEMENTE-LEON, et al, 2005).

A diferença entre os três métodos de preparação dos filmes de Langmuir de polioxometalatos é mostrada, esquematicamente, na **Figura 6**. Após a preparação da monocamada (filme de Langmuir) por qualquer um dos métodos, os filmes de Langmuir-Blodgett são preparados tradicionalmente, pelas sucessivas imersões/emersões de um substrato através da monocamada.

Figura 6. Representação esquemática da organização de filmes de Langmuir de polioxometalatos: (1) semi-anfifílico: polioxometalato dissolvido na subfase interage eletrostaticamente com surfactante catiônico na superfície, (2) encapsulamento: o cátion simples é substituído por um cátion surfactante e o polioxometalato encapsulado é organizado na superfície, (3) substituição anfifílica: o polioxometalato é funcionalizado com cadeias carbônicas hidrofóbicas e o polioxometalato funcionalizado é organizado na superfície.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi a síntese e o estudo das propriedades luminescentes de polioxometalatos contendo o íon Eu^{3+} e a organização desses sistemas em filmes de Langmuir utilizando diferentes métodos de preparação: semi-anfifílico e de encapsulamento. Os polioxometalatos estudados neste trabalho foram: $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, sendo o $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ possivelmente um composto inédito.

2.2. Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização dos polioxometalatos precursores: $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$;
- Síntese e caracterização dos polioxometalatos encapsulados: $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$;
- Estudo dos parâmetros e otimizações para o preparo dos filmes de Langmuir dos polioxometalatos precursores e encapsulados;
- Preparo e caracterização dos filmes de Langmuir dos polioxometalatos precursores e dos polioxometalatos encapsulados pelos métodos semi-anfifílico e de encapsulamento, respectivamente.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese dos polioxometalatos precursores

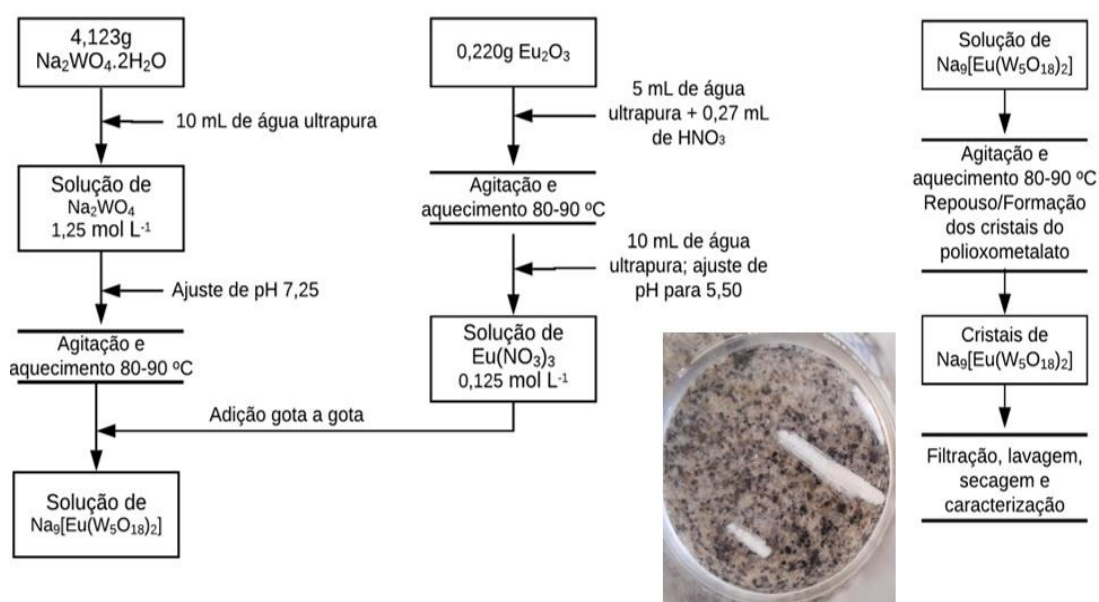
3.1.1. Síntese do polioxometalato precursor $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$

O sólido decatungstoeuropato de sódio, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foi preparado seguindo a metodologia descrita na literatura (PEACOCK; WEAKLEY, 1971; SUGETA; YAMASE, 1993). A representação esquemática da síntese é apresentada na **Figura 7**.

Para síntese do sólido decatungstoeuropato de sódio, preparou-se uma solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ajustando seu pH para 7,2 e posteriormente a solução foi submetida a agitação e aquecimento a aproximadamente 85°C. A esta solução de Na_2WO_4 , foi adicionada, gota-a-gota, uma solução aquosa de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (pH 5,5 - 6,0).

Com a mistura de ambas as soluções, foi obtida uma solução de decatungstoeuropato de sódio, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, que foi aquecida a 80-90°C para evaporação de parte do solvente. Em seguida, a solução permaneceu em repouso até a precipitação dos cristais do composto desejado. Após a formação dos cristais, realizou-se a filtração à pressão reduzida para separar os cristais da fase líquida remanescente e em seguida realizou-se a lavagem com água ultrapura (18,2 MΩ) a 0°C, a secagem em dessecador e a caracterização dos cristais.

Figura 7. Representação esquemática da síntese do polioxometalato $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

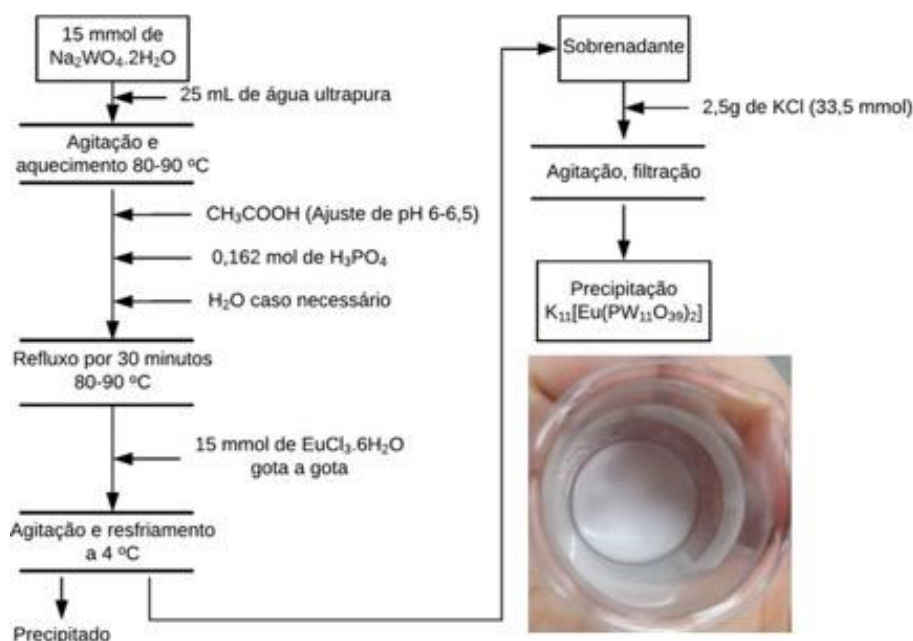
3.1.2. Síntese do polioxometalato precursor $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$

O sólido docosatungstodifosfoeuropato de potássio, $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, foi preparado de acordo com o método descrito por Zubairi et al; 1977. A representação esquemática da síntese é apresentada na **Figura 8**.

Para a síntese deste polioxometalato, preparou-se uma solução aquosa de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, seguida da adição de H_3PO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e de ácido acético glacial. A solução resultante foi deixada em refluxo a 90°C durante 30 minutos usando um banho de óleo. Durante este período, adicionou-se a solução aquosa de $EuCl_3$, gota-a-gota, sob agitação e resfriamento até cerca de 4°C .

À mistura reacional, mantida sob agitação, adicionou-se KCl. Com isso, houve a formação do polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, que foi separado por filtração à pressão reduzida, lavado com água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega$) a 0°C e seco em dessecador.

Figura 8. Representação esquemática da síntese do polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2. Síntese dos polioxometalatos encapsulados

Os polioxometalatos encapsulados $(DODA)_9[Eu(W_5O_{18})_2]$ e $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ foram preparados a partir dos polioxometalatos precursores $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2]$ e $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, pela substituição dos cátions Na^+ e K^+ , respectivamente, pelo cátion surfactante dimetildiocetadecilamônio (DODA).

A substituição foi realizada pela mistura, sob agitação, de solução aquosa do polioxometalato precursor com solução em clorofórmio de brometo de dimetildioctadecilamônio (DODA-Br). Após a mistura das soluções, o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento para evaporação de parte do volume dos solventes.

Após redução do volume, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. O sólido encapsulado precipitado foi filtrado, lavado, seco e caracterizado.

3.3. Preparação dos filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir foram preparados em cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000, constituída por cuba de Langmuir de capacidade igual a 250 mL, duas barreiras móveis, sensor de pressão de superfície, mecanismo de deposição por imersão/emersão (dipper) e módulo de interface VGA. A cuba e as barreiras são confeccionadas em politetrafluoretileno (PTFE), polímero conhecido como Teflon®.

3.3.1. Método semi-anfifílico

Os filmes de Langmuir do sistema misto DODA/polioxometalato precursor foram preparados utilizando solução de DODA-Br em clorofórmio e soluções aquosas dos polioxometalatos $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ou $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$. Foram preparados filmes do sistema misto DODA/ $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ e DODA/ $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$.

Para preparação dos filmes de Langmuir dos sistemas mistos DODA/polioxometalato pelo método semi-anfifílico, um volume de solução de DODA-Br em clorofórmio foi espalhado sobre subfase aquosa contendo o polioxometalato de interesse dissolvido. Após o espalhamento da solução de DODA-Br na superfície da subfase, esperou-se cerca de 20 minutos para garantir a evaporação completa do clorofórmio. Em seguida, iniciou-se a compressão da monocamada pelo fechamento simultâneo e simétrico das barreiras da cuba de Langmuir.

A auto-organização das moléculas do surfactante na superfície resultou na organização simultânea do polioxometalato contido na subfase na interface líquido-gás, devido à interação eletrostática entre os cátions DODA⁺ na superfície e os ânions $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ou $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ presentes na subfase (CLEMENTE-LÉON, et al., 2005b; ITO; YAMASE, 2006).

3.3.2. Método de encapsulamento

Os filmes de Langmuir dos polioxometalatos encapsulados foram preparados utilizando soluções de $\text{DODA}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ ou $\text{DODA}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ em clorofórmio. Este método se diferencia do método semi-anfifílico principalmente pelo fato de que no método semi-anfifílico, o polioxometalato (sem característica anfifílica) fica na subfase e se organiza por interação eletrostática com um surfactante catiônico na superfície. Enquanto no método de encapsulamento, o cátion simples do polioxometalato é substituído por um cátion surfactante e o novo sal possui característica anfifílica, é solúvel em clorofórmio e pode ser disperso diretamente na superfície, sobre a subfase de água ultrapura.

O preparo dos filmes de Langmuir dos polioxometalatos encapsulados foi realizado diretamente pelo espalhamento de um volume de solução do polioxometalato encapsulado sobre subfase de água ultrapura. Após o espalhamento da solução do polioxometalato encapsulado na superfície da subfase, esperou-se cerca de 20 min para garantir a evaporação completa do clorofórmio. Em seguida, foi iniciada a compressão da monocamada pelo fechamento simultâneo e simétrico das barreiras da cuba de Langmuir.

3.4. Caracterização dos sólidos

Os sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR*), espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible absorption spectroscopy, UV-Vis EAS*), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet photoluminescence spectroscopy, UV-PLS*).

3.4.1. FT-IR

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi realizada em espectrofotômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em brometo de potássio (KBr) e submetidas a pressão de aproximadamente 10 kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas. A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.4.2. UV-Vis EAS

A espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis EAS) foi realizada em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, da VARIAN, utilizando acessório HARRICK para realização das medidas em modo de reflectância difusa. Foi utilizado óxido de magnésio, MgO, como padrão branco de reflectância difusa.

3.4.3. UV-PLS

As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. (i) Espectros de excitação e de emissão foram registrados em espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a $22,5^\circ$) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. (ii) As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação.

3.5. Caracterização dos filmes

A organização dos filmes de Langmuir foi estudada por medidas de pressão de superfície em função da área disponível por molécula (isotermas $\pi \times A$), pela avaliação da estabilidade da monocamada (curvas de estabilidade) e pela avaliação da reversibilidade do processo de auto-organização da monocamada (curvas de histerese).

3.5.1. Isotermas $\pi \times A$

As medidas de pressão de superfície, π (mN m^{-1}) em função da área disponível por molécula ou área molecular, A ($\text{\AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$) são denominadas isotermas $\pi \times A$ e foram realizadas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 durante a compressão da monocamada. A medição da pressão de superfície foi realizada utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor.

3.5.2. *Curvas de estabilidade*

As curvas de estabilidade foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 após a compressão da monocamada até pressão de superfície igual a 30 mN m^{-1} . As medidas foram realizadas para as monocamadas dos filmes preparados pelos métodos semi-anfifílicos e de encapsulamento. A pressão de superfície, medida utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor, foi mantida constante em 30 mN m^{-1} e monitorou-se a posição das barreiras e a área disponível por molécula durante um intervalo de tempo de 2,5 horas.

3.5.3. *Curvas de histerese*

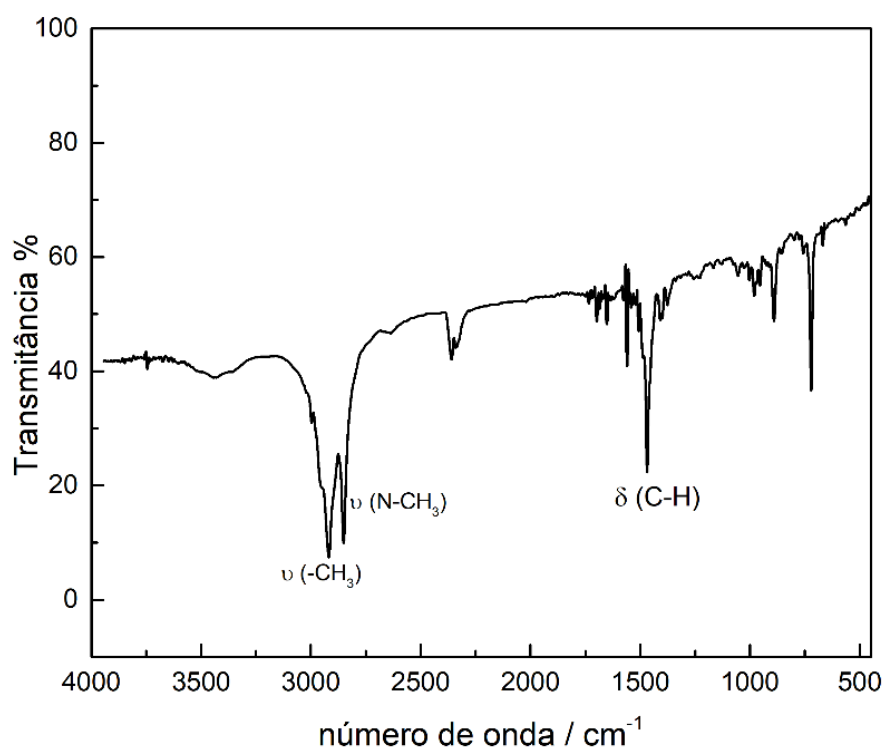
As curvas de histerese foram registradas na cuba de Langmuir-Blodgett KSV 3000 realizando três ou cinco ciclos completos de compressão e descompressão da monocamada sobre a subfase. O limite superior da pressão de superfície durante as etapas de compressão da monocamada foi estabelecido em 30 ou 40 mN m^{-1} , enquanto o limite inferior durante as etapas de descompressão foi estabelecido em 0 mN m^{-1} . A medição da pressão de superfície foi realizada utilizando o método da placa de Wilhelmy e o emprego de papel de filtro como sensor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES: SÓLIDOS

4.1. FT-IR

A **Figura 9** mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do DODA-Br. A banda observada na região de 2900 a 3000 cm^{-1} é atribuída a vibrações do tipo estiramento (ν) C-H provocado pelos grupamentos metila presente na molécula ($-\text{CH}_3$). A banda na região de 2700 a 2800 cm^{-1} é atribuída ao estiramento N-C presente na estrutura do DODA-Br. As bandas compreendidas na região de 500 a 2000 cm^{-1} são atribuídas às deformações angulares (δ) entre carbonos e hidrogênios presentes na molécula (SOCRATES,2004).

Figura 9. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido DODA-Br.



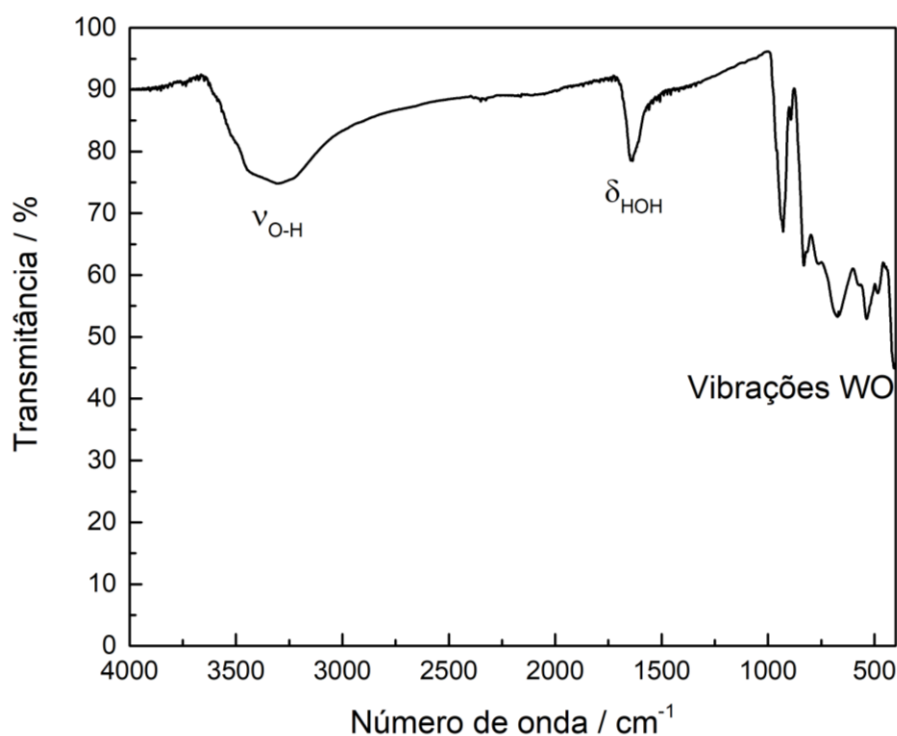
Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 10** mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{19})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. É possível observar uma banda larga e intensa em 3446 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água presentes na estrutura cristalina do sólido. Também se observa em 1648 cm^{-1} uma banda atribuída à deformação angular H-O-H das moléculas de água.

Já na região entre 400 e 1200 cm^{-1} , ampliada na **Figura 11**, são observadas bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ coordenados ao íon Eu^{3+} . As bandas observadas nessa região estão relacionadas aos diferentes modos vibracionais envolvendo os átomos de tungstênio e os átomos de oxigênio terminais, em ponte e centrais, O_t , O_b e O_c , respectivamente (OLIVEIRA, 2016). É importante destacar que essas bandas provavelmente também possuem contribuição de modos vibracionais envolvendo ligações Eu-O e W-O-Eu, os quais também ocorrem nessa faixa de energia (400-800 cm^{-1}).

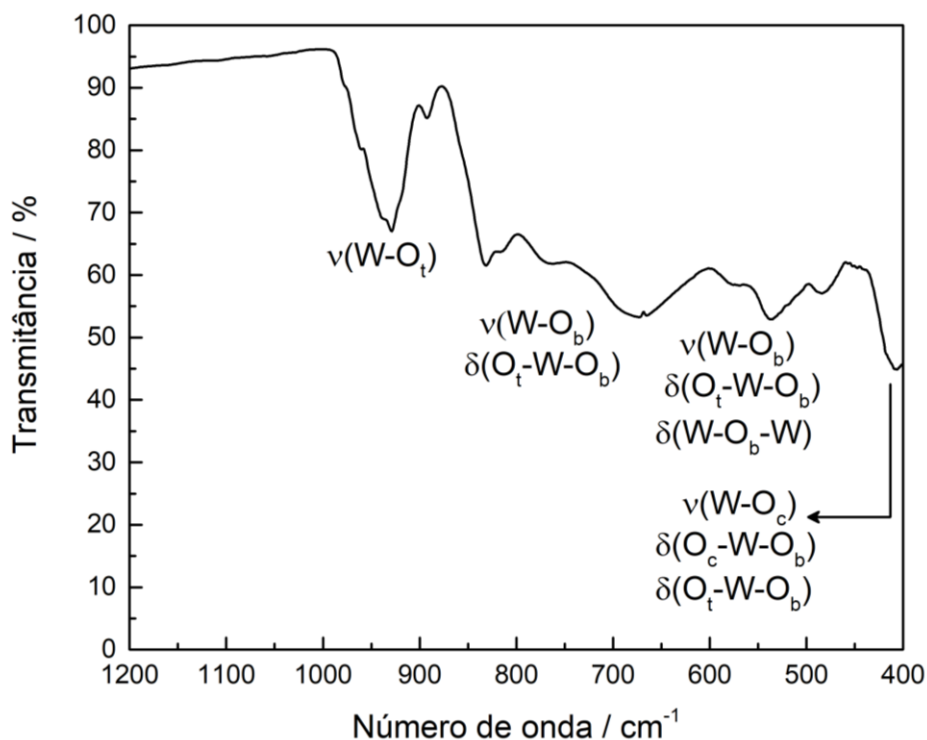
Na **Tabela 1**, são mostradas as atribuições das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. As atribuições foram realizadas com base nas vibrações dos grupos Lindqvist (ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF, et al., 1984; ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF; THOUVENOT; DABBABI, 1977; STUART, 2004).

Figura 10. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11. Região entre 400 e 1200 cm^{-1} do espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$. Designação dos átomos de oxigênio: b = em ponte, c = central e t = terminal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

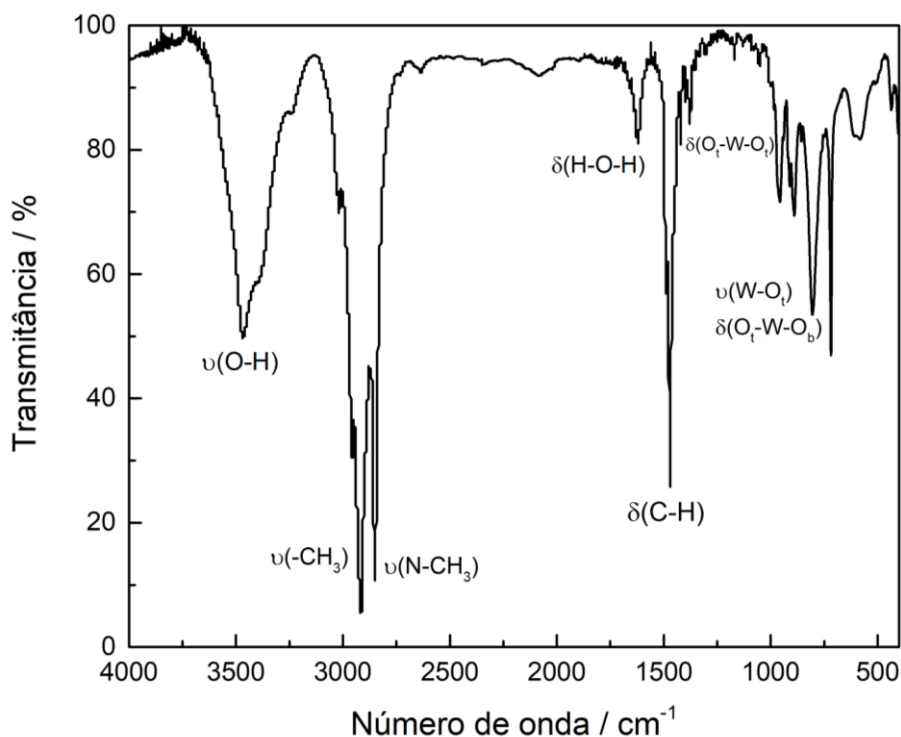
Tabela 1. Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Designação dos átomos de oxigênio: b = em ponte, c = central e t = terminal.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
420, 490	$\nu(\text{W-O}_c)$, $\delta(\text{O}_c\text{-W-O}_b)$, $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$
542, 586	$\delta(\text{W-O}_b\text{-W})$, $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$, $\nu(\text{W-O}_b)$
704, 780, 818, 840, 894	$\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$, $\nu(\text{W-O}_b)$
920, 932, 946, 966, 980	$\nu(\text{W-O}_t)$
1648	$\delta(\text{H-O-H})$ água
3446	$\nu(\text{O-H})$ água

A **Figura 12** mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$. É possível observar as bandas provenientes do polioxometalato $\delta(\text{H-O-H})$, $\nu(\text{W-O}_t)$, $\delta(\text{O}_t\text{-W-O}_b)$, $\nu(\text{W-O}_b)$, $\nu(\text{O-H})$, na região de 500 a 2000 cm^{-1} , e também do DODA, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{N-CH}_3)$ e $\delta(\text{C-H})$ na região de 2000 a 4000 cm^{-1} .

A presença das bandas atribuídas ao POM e ao DODA evidenciam o encapsulamento do polioxometalato, com a substituição dos íons Na^+ pelo surfactante catiônico.

Figura 12. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizado teste de solubilidade para verificar se o composto sintetizado é o sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e não uma mistura dos sólidos DODA-Br e $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que também acarretaria o aparecimento das bandas atribuídas aos dois compostos no espectro FT-IR.

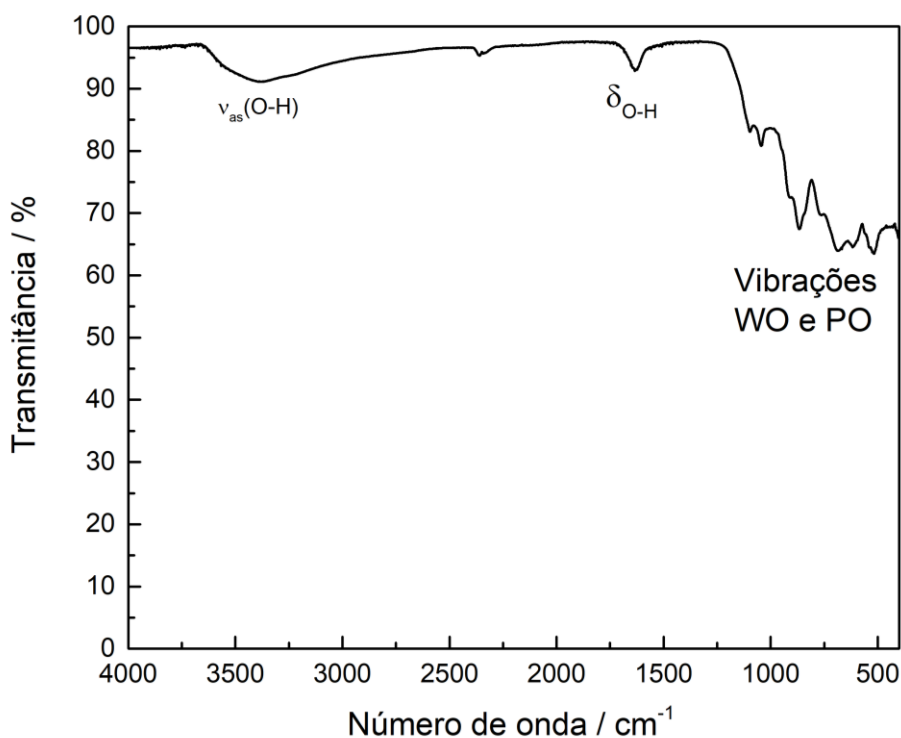
Foi verificado que o sólido é solúvel em clorofórmio e insolúvel em água, indicando que o encapsulamento do polioxometalato ocorreu com sucesso.

A **Figura 13** mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. É possível observar uma banda larga e intensa em 3377 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água presentes na estrutura cristalina do sólido. Também se observa uma banda em 1634 cm^{-1} , atribuída à deformação angular H-O-H das moléculas de água.

Já na região entre 400 e 1200 cm^{-1} , ampliada na **Figura 14**, são observadas bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})^{7-}$ coordenados ao íon Eu^{3+} . As bandas observadas nessa região estão relacionadas aos diferentes modos vibracionais envolvendo os átomos de fósforo, tungstênio e os átomos de oxigênio. É importante destacar que essas bandas provavelmente possuem contribuição de modos vibracionais envolvendo ligações Eu-O e W-O-Eu, os quais também ocorrem nessa faixa de energia (400-1200 cm^{-1}).

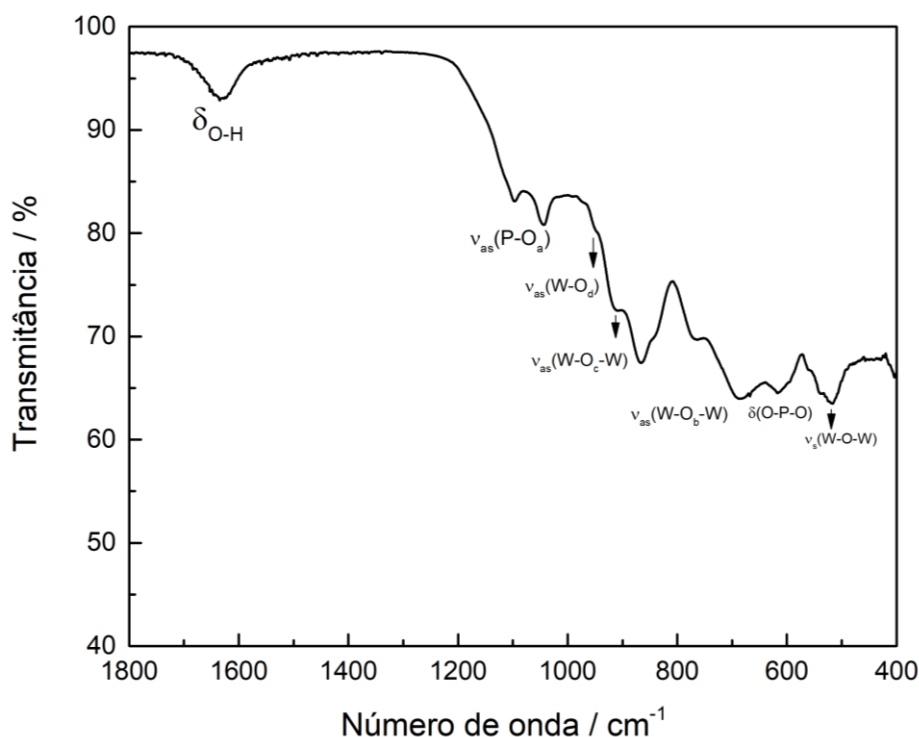
Na **Tabela 2**, são mostradas as atribuições das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. As atribuições foram realizadas com base nas vibrações dos grupos Keggin (NEIWERT, 2004).

Figura 13. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14. Região entre 400 e 1200 cm^{-1} do espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, na qual são observadas as bandas atribuídas às vibrações W-O dos poliedros $(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})^{7-}$. Designação dos átomos de oxigênio: a = ligado ao átomo central (neste caso, P), b = ligado pelo vértice, c = ligado pela aresta e d = terminal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

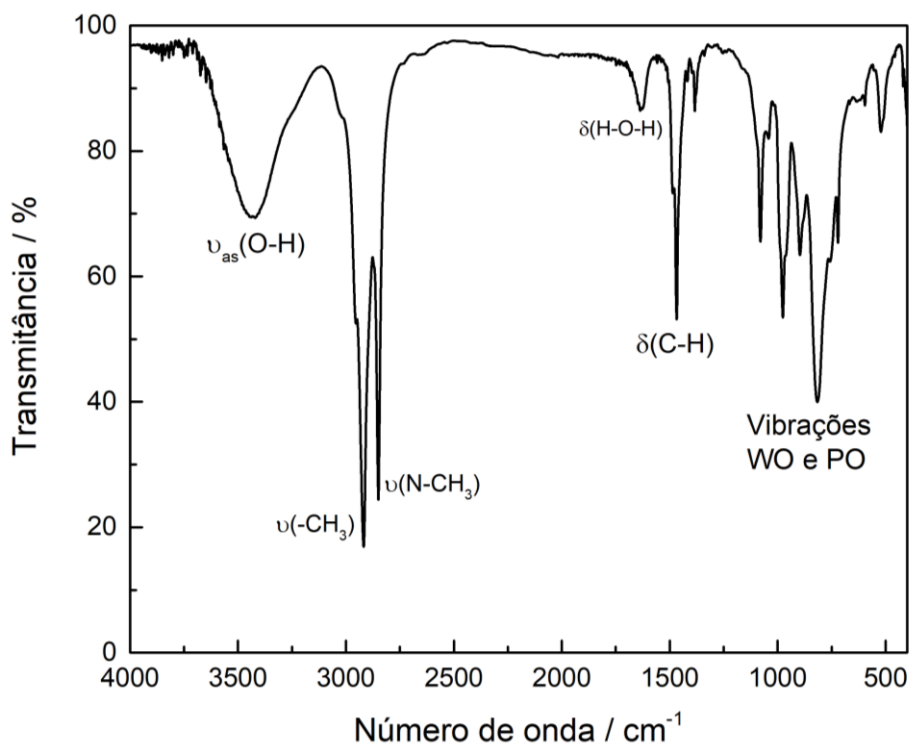
Tabela 2. Atribuição das bandas observadas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Designação dos átomos de oxigênio: a = ligado ao átomo central (neste caso, P), b = ligado pelo vértice, c = ligado pela aresta e d = terminal.

Número de onda / cm^{-1}	Atribuição
510	$\nu_s(\text{O-W-O})$, $\delta(\text{O}_c\text{-W-O}_b)$,
596	$\delta(\text{O-P-O})$
893	$\nu_{as}(\text{W-O}_c\text{-W})$
720, 774, 840	$\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$
954	$\nu_{as}(\text{W-O}_d)$
1050, 1100	$\nu_{as}(\text{P-O}_a)$
1618	$\delta(\text{O-H})$
3460	$\nu_{as}(\text{O-P-O})$

A **Figura 15** mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. É possível observar as bandas provenientes do polioxometalato $\delta(\text{H-O-H})$, $\nu(\text{W-O}_d)$, $\delta(\text{O}_c\text{-W-O}_b)$, $\nu(\text{O-H})$, na região de

500 a 2000 cm^{-1} , e também do DODA, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{N-CH}_3)$ e $\delta(\text{C-H})$ na região de 2000 a 4000 cm^{-1} .

Figura 15. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi realizado teste de solubilidade para verificar se o composto sintetizado é o sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e não uma mistura dos sólidos DODA-Br e $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$, que também acarretaria o aparecimento das bandas atribuídas aos dois compostos no espectro FT-IR.

Assim como nos testes de solubilidade realizados para o composto $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, verificou-se que o sólido é solúvel em clorofórmio e insolúvel em água, indicando que o encapsulamento do polioxometalato ocorreu com sucesso.

4.2. UV-Vis EAS

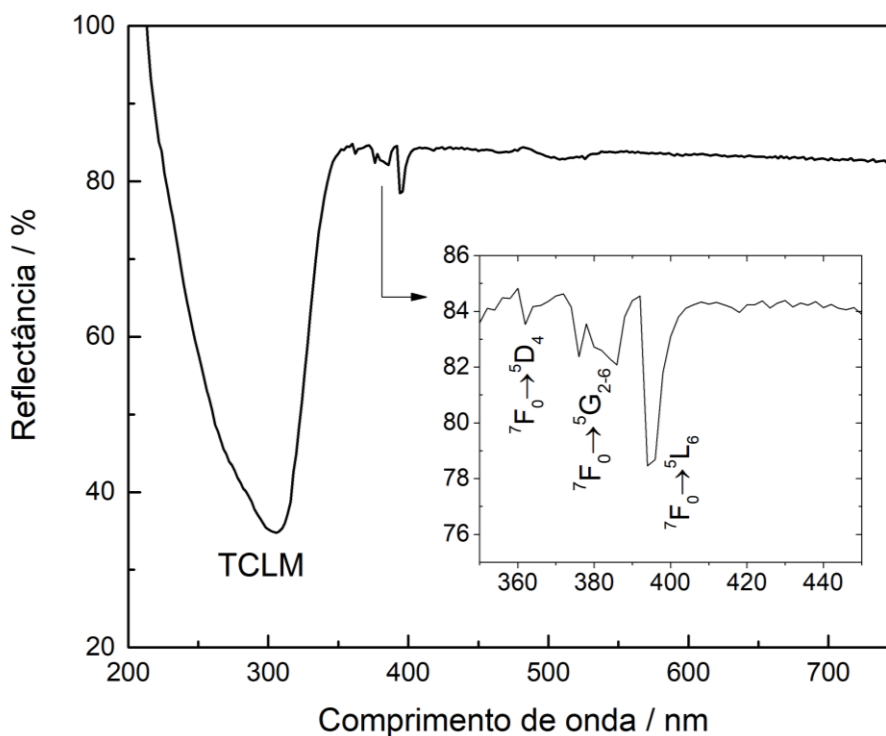
Os espectros de reflectância difusa dos sólidos $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ são mostrados nas **Figuras 16 e 17**, respectivamente. É possível observar, em ambos os espectros, uma banda larga e intensa na região entre

200 e 450 nm, atribuída às transições de transferência de carga dos ligantes para os metais (TCLM, $O \rightarrow W$ e $O \rightarrow Eu$), com contribuição principal da TCLM $O \rightarrow W$ dos grupos $(W_5O_{18})^{6-}$ (YAMASE; NARUKE, 1991; YAMASE; NARUKE; SASAKI, 1990).

Já na região entre 350 e 410 nm, é possível observar as linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} a partir do nível fundamental 7F_0 somente no espectro do sólido $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$. Para o sólido $(DODA)_9[Eu(W_5O_{18})_2]$, as linhas relacionadas às transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} provavelmente estão encobertas/sobrepostas à banda de TCLM, consideravelmente mais larga para o composto encapsulado.

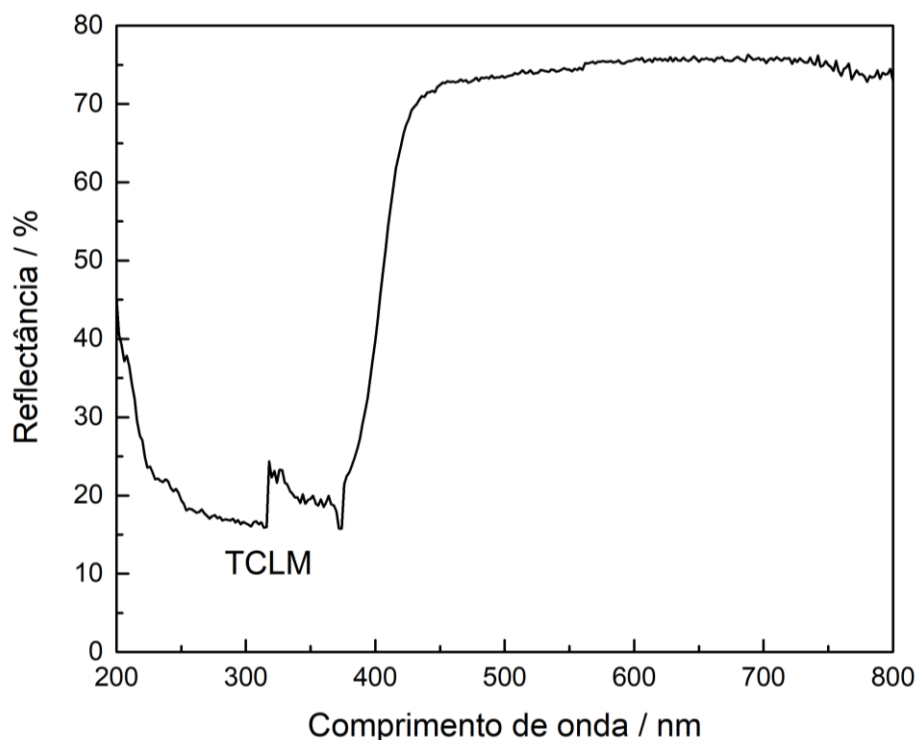
O alargamento da banda evidencia a diferença entre os compostos preparados, corroborando os dados de FT-IR e testes de solubilidade acerca do encapsulamento do POM. O alargamento da banda para comprimentos de onda maiores (menores energias) pode ser resultado da interação iônica mais fraca entre o POM e o cátion surfactante mais volumoso que o íon Na^+ .

Figura 16. Espectro de reflectância difusa do sólido $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 17. Espectro de reflectância difusa do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$.

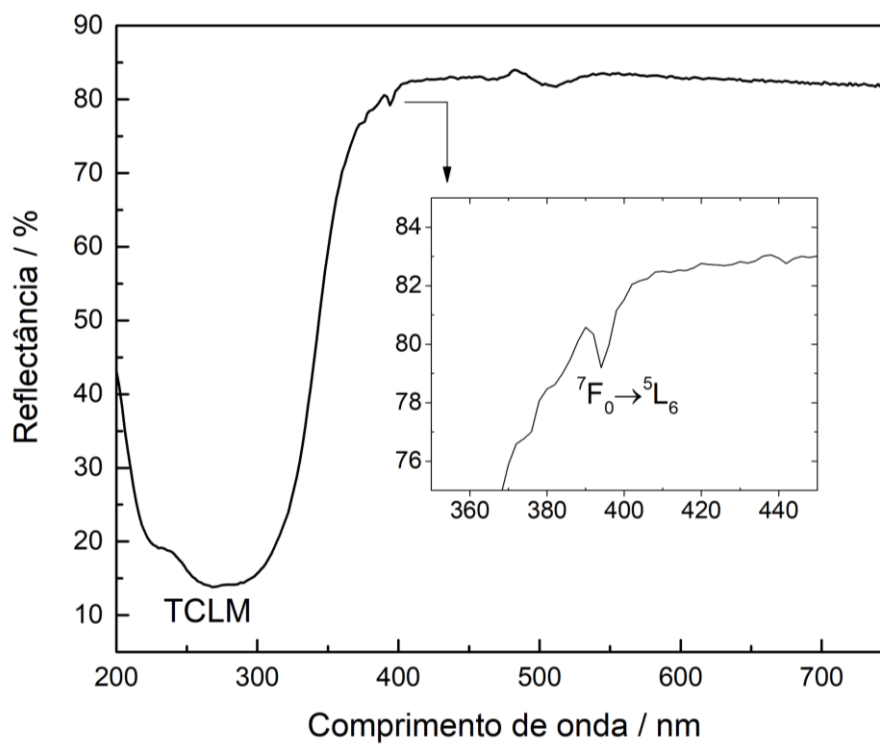


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de reflectância difusa dos sólidos $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ são mostrados nas **Figuras 18 e 19**, respectivamente. Para estes compostos, o comportamento espectral nas medidas de UV-Vis EAS é bastante semelhante ao discutido para os compostos $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, ou seja, a banda atribuída à TCLM é um pouco mais alargada no espectro do polioxometalato encapsulado e as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} só pode ser observada no espectro do POM não encapsulado com DODA.

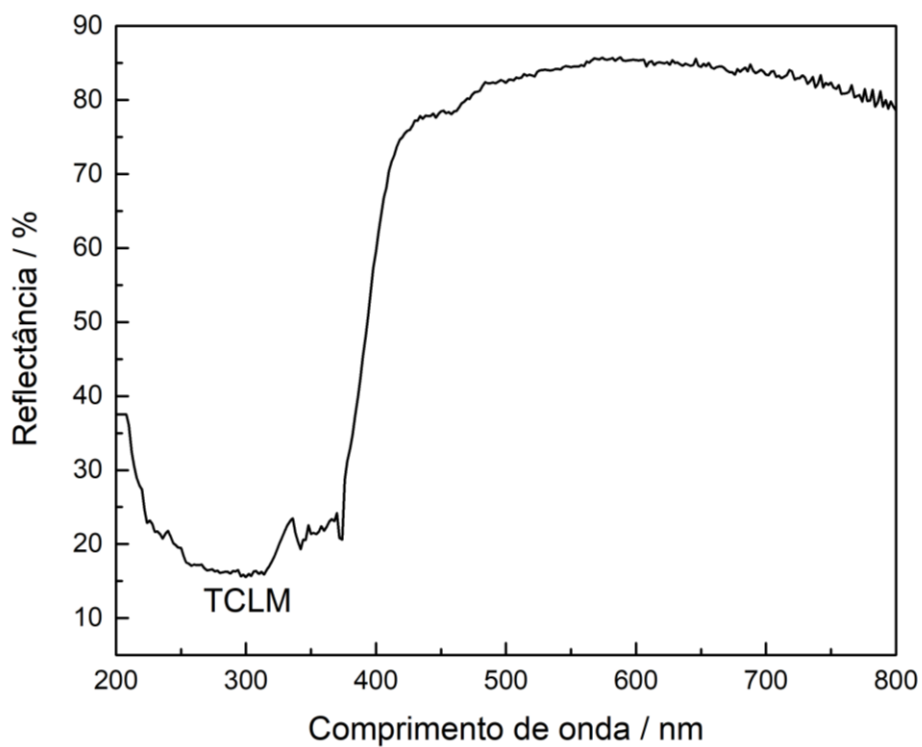
Comparando os espectros dos compostos não encapsulados (**Figuras 16 e 18**), observa-se que a banda atribuída à TCLM é mais larga no espectro do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, provavelmente devido ao poliedro mais volumoso quando comparado aos grupos $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ ou pela presença dos átomos de fósforo na estrutura, os quais influenciam na polarizabilidade do composto.

Figura 18. Espectro de reflectância difusa do sólido $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19. Espectro de reflectância difusa do sólido $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3. UV-PLS

4.3.1. Espectros de excitação e emissão

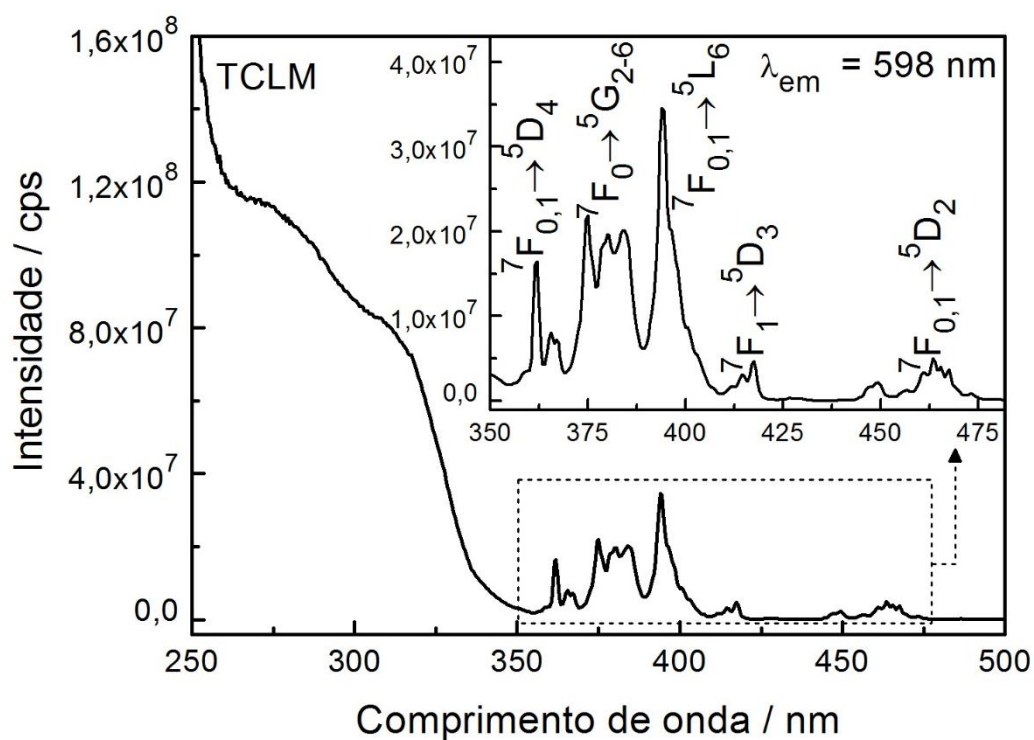
A **Figura 20** mostra o espectro de excitação do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598,0 nm). Os espectros de excitação monitorando a emissão proveniente das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (622,0 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (702,0 nm) também foram registrados e apresentam o mesmo perfil espectral e foram omitidos.

A banda larga e intensa observada entre 250 e 350 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para os metais (TCLM, $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$) (FERREIRA, et al., 2006; YAMASE; NARUKE, 1991; YAMASE; NARUKE; SASAKI, 1990), indica que a excitação dos grupos $(\text{W}_5\text{O}_{18})^{6-}$ via TCLM resulta na emissão dos íons Eu^{3+} , como resultado da transferência de energia intramolecular dos estados relacionados à TCLM para os estados excitados do íon Eu^{3+} (FERREIRA, et al., 2006; YAMASE, et al., 1997). A eficiência quântica de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir da excitação via TCLM é próxima da unidade (YAMASE, et al., 1997).

As linhas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} a partir do nível fundamental $^7\text{F}_0$ e também do primeiro nível excitado $^7\text{F}_1$.

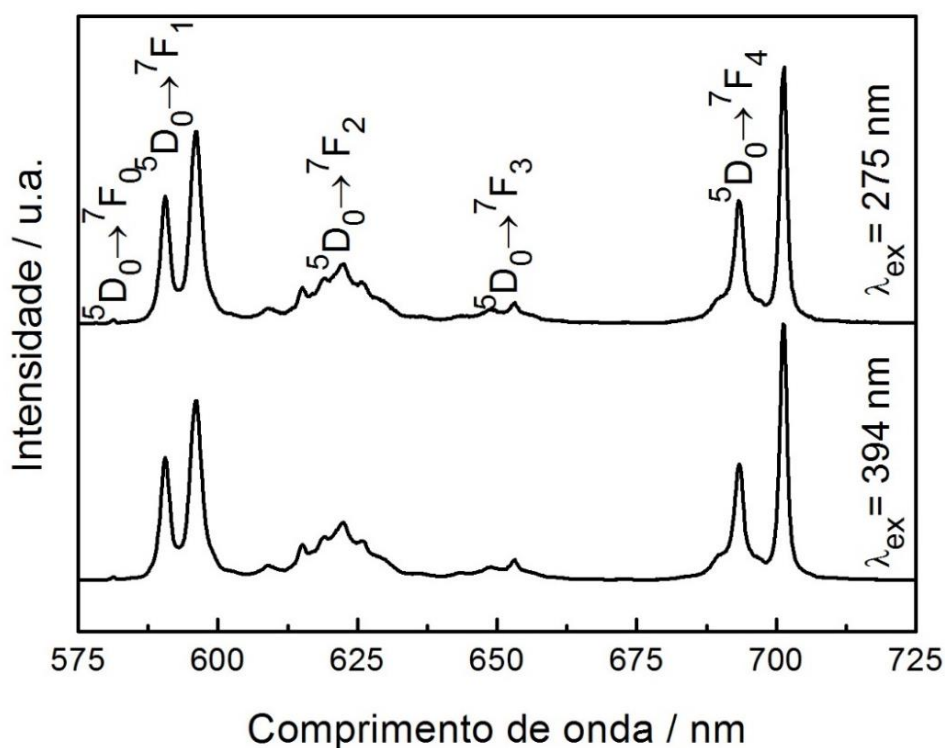
Na **Figura 21**, são mostrados os espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrados a 298 K com excitação em 275,0 nm (TCLM) e 394,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$). Nos espectros de emissão, são observadas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ com $J = 0-4$ e o perfil espectral de emissão registrado a partir da excitação via TCLM (275,0 nm) é o mesmo observado para a excitação direta nos níveis intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} (394,0 nm). A linha atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, quando mais intensa que aquela atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, evidencia que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu^{3+} é próximo de simetria com centro de inversão, indicando que os íons Eu^{3+} ocupam sítio de alta simetria neste composto. Dados cristalográficos mostram que a simetria local ao redor do íon Eu^{3+} corresponde a um poliedro de coordenação distorcido derivado do grupo pontual D_{4d} (FERREIRA, et al., 2006; OLIVEIRA, 2016; SUGETA; YAMASE, 1993).

Figura 20. Espectro de excitação do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598,0 nm).



Fonte: (OLIVEIRA, 2016)

Figura 21. Espectros de emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrados a 298 K, com excitação em 275,0 nm (TCLM) e 394,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).



Fonte: (OLIVEIRA, 2016)

A **Figura 22** mostra o espectro de excitação do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 nm).

Assim como no espectro de excitação do POM precursor, as linhas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} a partir do nível fundamental $^7\text{F}_0$ e também do primeiro nível excitado $^7\text{F}_1$.

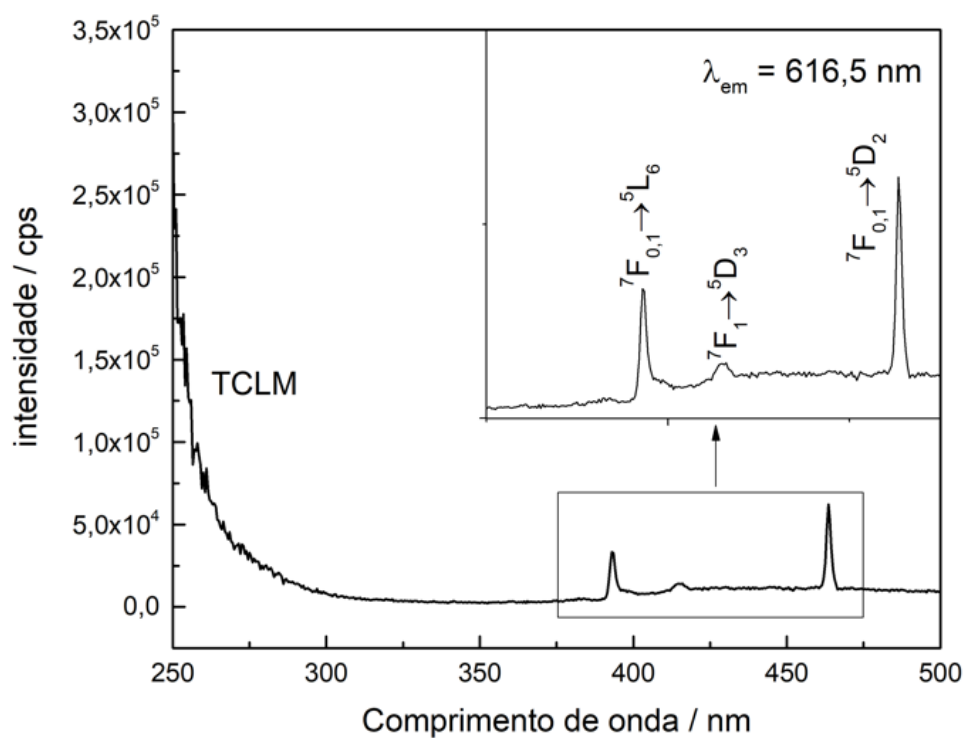
No entanto, diferentemente do POM precursor, a banda atribuída à TCLM aparece no espectro do composto encapsulado com menor largura e intensidade. Apesar da banda relacionada à TCLM aparecer mais alargada no espectro de reflectância difusa (**Figura 17**) do sólido encapsulado, a excitação dos íons Eu^{3+} a partir da transferência de energia intramolecular dos estados relacionados à TCLM para os estados excitados do íon Eu^{3+} é significativamente menor em relação ao observado para o POM precursor $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A presença do surfactante catiônico em substituição aos íons Na^+ diminui significativamente a emissão relacionada à TCLM. Provavelmente, estados excitados da TCLM são desativados por vibrações C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ da cadeia carbônica do DODA.

Na **Figura 23**, são mostrados os espectros de emissão do sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 260,0 nm (TCLM), 393,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e 463,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$). Nos espectros de emissão, são observadas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,4}$.

Observando a relação sinal/ruído, é possível verificar que a emissão do composto encapsulado possui intensidade menor que a do POM precursor. Inclusive, não foi detectada emissão a partir da excitação em 260,0 nm (TCLM). A baixa intensidade de emissão decorre provavelmente dos processos não-radiativos relacionados à presença do surfactante catiônico, cujas vibrações desativam os estados excitados, principalmente aqueles relacionados ao processo de TCLM.

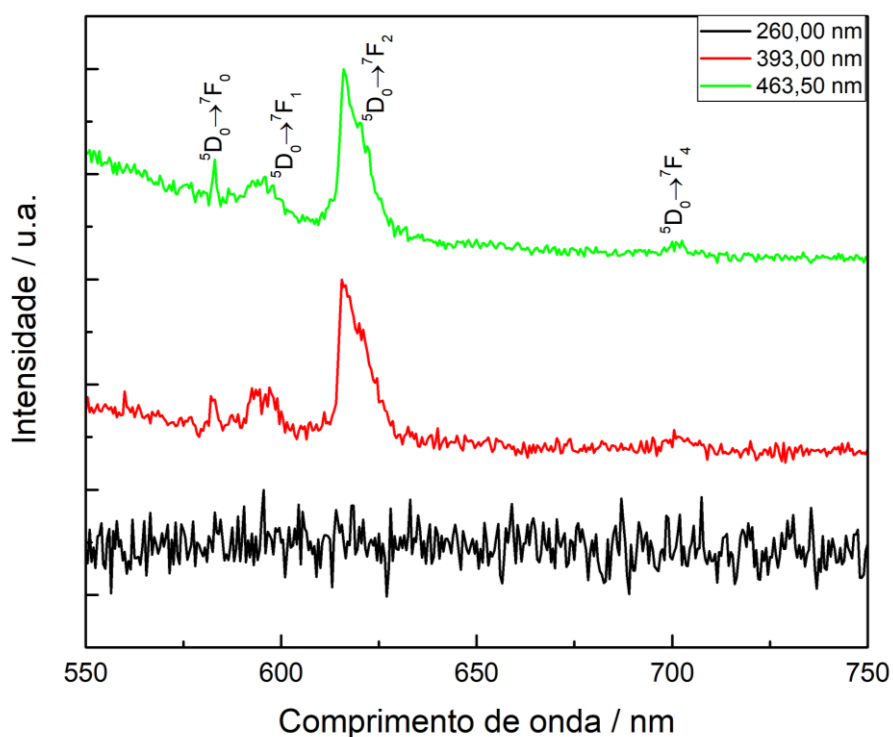
Além disso, é possível observar que a linha atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é mais intensa que aquela atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, evidenciando que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu^{3+} é de baixa simetria (BINNEMANS, 2015), diferentemente do observado para o POM precursor. A substituição dos íons Na^+ pelos íons DODA diminui a simetria do sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} , provavelmente decorrente da (des)organização das longas cadeias carbônicas dos surfactantes.

Figura 22. Espectro de excitação do sólido (DODA)₉[Eu(W₅O₁₈)₂], registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616,5 nm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23. Espectros de emissão do sólido (DODA)₉[Eu(W₅O₁₈)₂], registrados a 298 K, com excitação em 260,0 nm (TCLM), 393,0 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) e 463,5 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$).

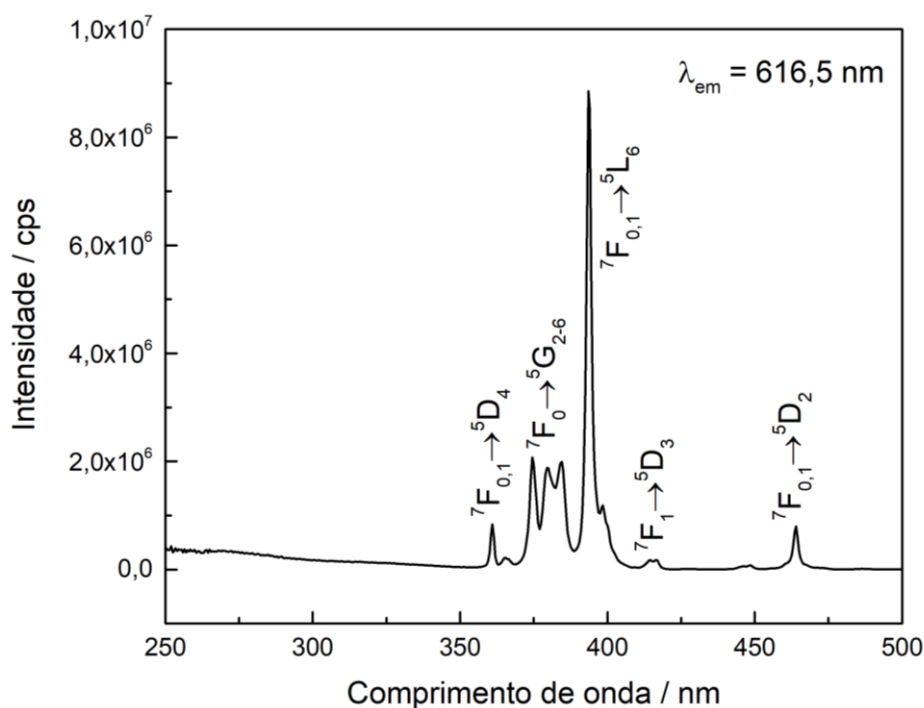


Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 24** mostra o espectro de excitação do sólido $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616,5 nm).

As linhas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} , a partir do nível fundamental 7F_0 e também do primeiro nível excitado 7F_1 . A banda relacionada ao processo de TCLM, observada no espectro de reflectância difusa (**Figura 18**), aparece com intensidade baixa no espectro de excitação, indicando que a transferência de energia intramolecular dos estados relacionados à TCLM para os estados excitados do íon Eu^{3+} não é eficiente neste polioxometalato.

Figura 24. Espectro de excitação do sólido $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616,5 nm).



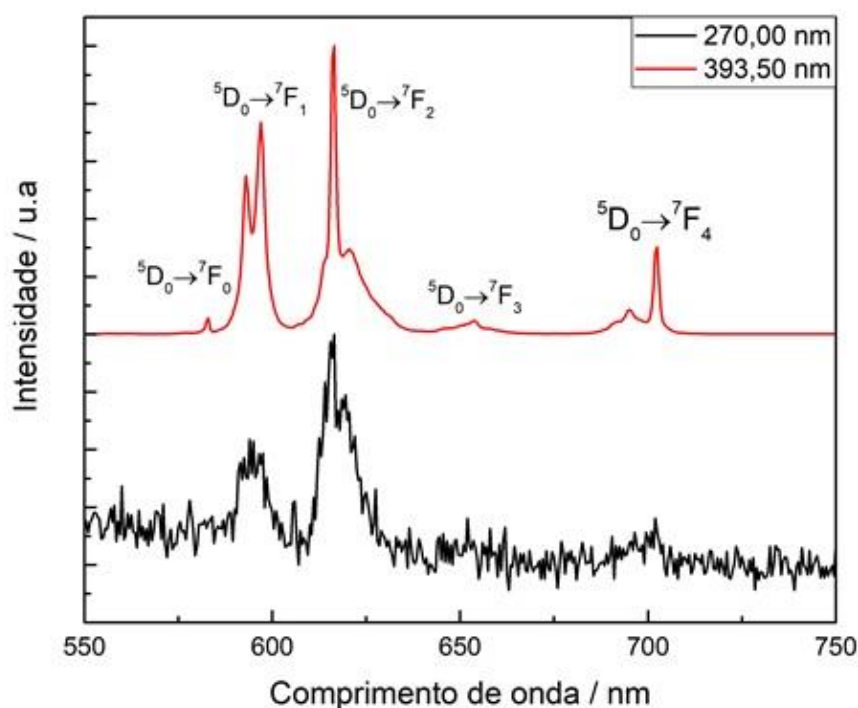
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 25**, são mostrados os espectros de emissão do sólido $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 270,0 nm (TCLM) e 393,5 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$). No espectro de emissão, são observadas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu^{3+} , $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. A linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é quase tão intensa quanto aquela atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,

indicando que o ambiente químico local ao redor dos íons Eu^{3+} possui simetria intermediária (BINNEMANS, 2015).

Assim como evidenciado no espectro de excitação, a emissão a partir da TCLM é pouco intensa, como pode ser observado pela baixa relação sinal/ruído no espectro de emissão obtido com excitação em 270,0 nm.

Figura 25. Espectros de emissão do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 270,0 nm (TCLM) e 393,5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$).



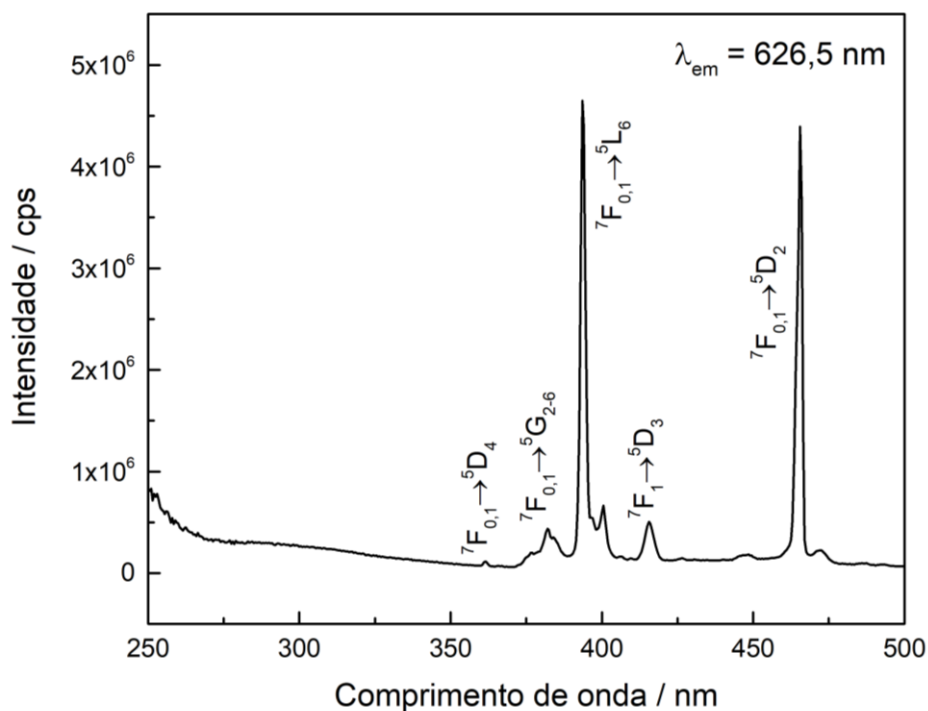
Fonte: Elaborada pelo autor.

A **Figura 26** mostra o espectro de excitação do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (626,5 nm).

As linhas observadas na região entre 350 e 475 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} a partir do nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ e também do primeiro nível excitado ${}^7\text{F}_1$.

Assim como no espectro do POM precursor, a banda atribuída à TCLM é observada com intensidade baixa no espectro de excitação do polioxometalato encapsulado. A substituição dos íons K^+ por íons DODA não interfere na baixa eficiência da transferência de energia intramolecular dos estados relacionados à TCLM para os estados excitados do íon Eu^{3+} , que se mantém baixa.

Figura 26. Espectro de excitação do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrado a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (626,5 nm).

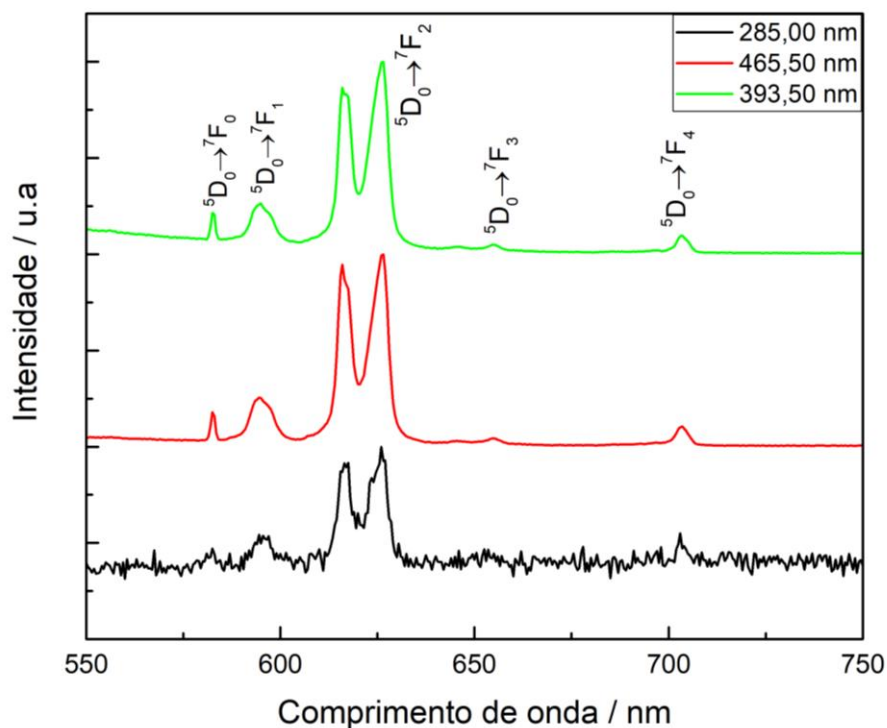


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na **Figura 27**, são mostrados os espectros de emissão do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 285,0 nm (TCLM), 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) e 465,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$). No espectro de emissão, são observadas as transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. O perfil espectral de emissão é significativamente diferente daquele observado para o POM precursor.

Assim como observado para o par de compostos $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, a substituição dos íons K^+ por íons DODA também diminui a simetria do ambiente químico ao redor dos íons Eu^{3+} no composto $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$, quando comparado ao composto precursor $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Essa análise decorre da observação de que a relação de intensidade das bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é maior para o composto encapsulado, quando comparado ao composto precursor, indicando diminuição da simetria, provavelmente decorrente da (des)organização das longas cadeias carbônicas dos surfactantes na estrutura do composto.

Figura 27. Espectros de emissão do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrados a 298 K, com excitação em 285,0 nm (TCLM), 393,5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) e 465,5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

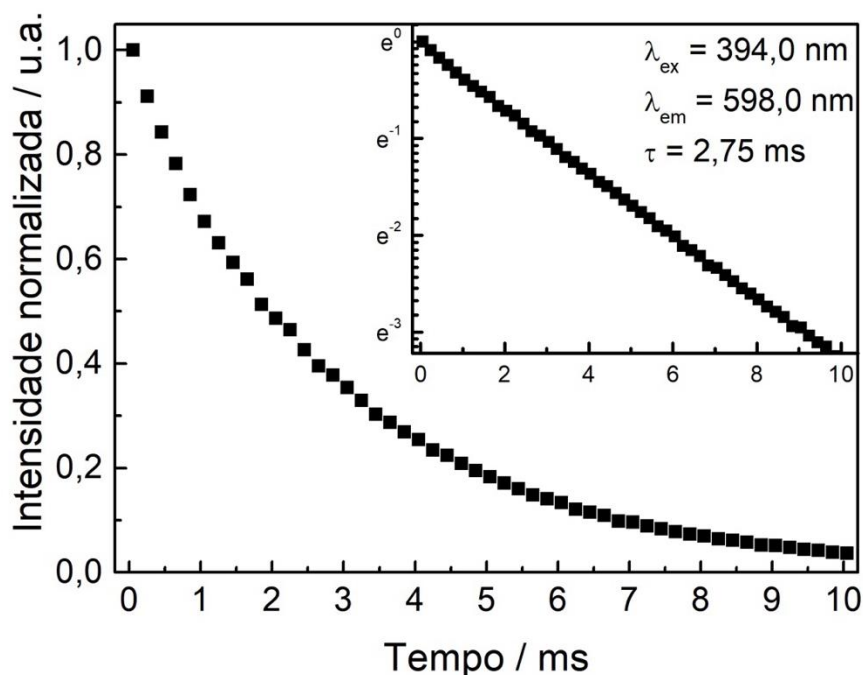
4.3.2. Tempo de vida

Um parâmetro importante da luminescência é o tempo de vida do nível emissor (τ). Ele é o tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que a emissão espontânea ocorra e pode ser descrito a partir da diminuição da população do nível emissor em função do tempo após cessada a excitação.

A **Figura 28** mostra a curva de decaimento da emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (598,0 nm) a partir da excitação em 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$). É possível observar a linearidade do decaimento quando em escala logarítmica de base neperiana e o valor do tempo de vida foi determinado a partir do ajuste exponencial de primeira ordem, sendo igual a 2,75 ms.

Já para o sólido $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, não foi possível registrar a curva de decaimento da emissão, e consequentemente, não foi possível determinar o tempo de vida deste POM encapsulado. A baixa intensidade de emissão, já evidenciada nos espectros de emissão do composto, aliada à menor intensidade da lâmpada pulsada utilizada nas medidas cinéticas da luminescência, impossibilitaram a coleta de dados.

Figura 28. Curva de decaimento da emissão do sólido $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (598,0 nm), com excitação em 394,0 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

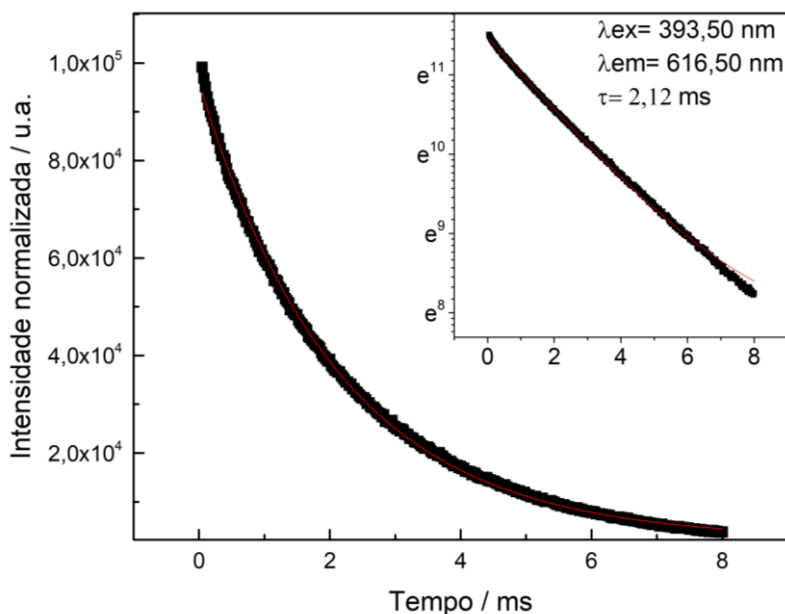
As **Figuras 29 e 30** mostram as curvas de decaimento da emissão dos sólidos $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$, respectivamente, registradas a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 e 626,5 nm, respectivamente). As curvas foram obtidas com excitação em 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).

O tempo de vida associado ao estado emissor do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$ é de 2,12 ms e é possível observar a linearidade da curva, quando em escala logarítmica de base neperiana.

Já para o POM encapsulado $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{W}_{11}\text{O}_{39})_2]$, o tempo de vida associado ao estado emissor é de 0,88 ms e a curva não apresenta linearidade, quando em escala logarítmica de base neperiana. Isso indica que a curva de decaimento está associada a emissões com tempos de vida distintos. Como o estado excitado é o mesmo ($^5\text{D}_0$), os diferentes tempos de vida indicam a existência de íons Eu^{3+} em ambientes químicos diferentes no material, decorrente da substituição dos cátions K^+ pelo surfactante catiônico DODA e da consequente (des)organização das cadeias carbônicas na estrutura do sólido. O tempo de vida de 0,88 ms, significativamente menor que aquele associado ao POM precursor, evidencia a maior influência dos processos de desativação não-radiativa dos estados emissores,

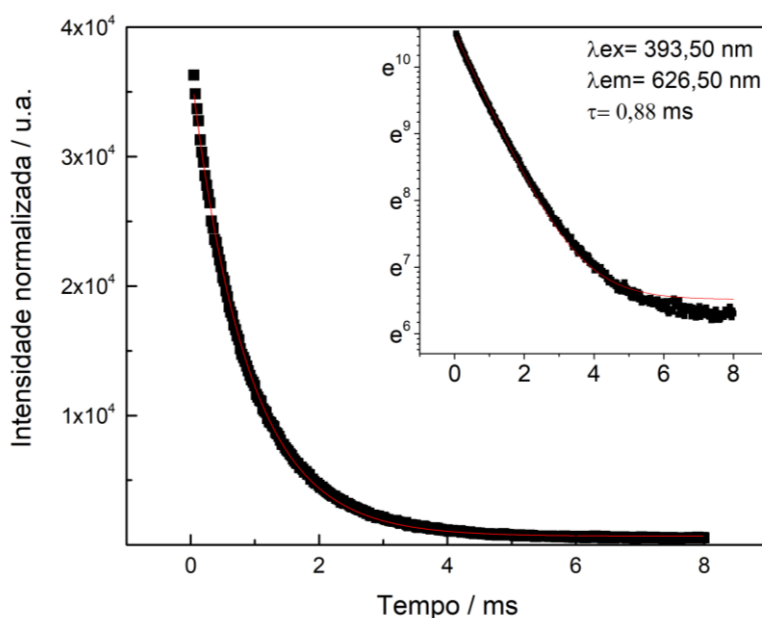
provavelmente a partir de relaxações multi-fônon associadas às vibrações C-H dos grupos —CH_2 e —CH_3 da cadeia carbônica do DODA.

Figura 29. Curva de decaimento da emissão do sólido $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616,5 nm), com excitação em 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30. Curva de decaimento da emissão do sólido $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, registrada a 298 K, monitorando a emissão proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (626,5 nm), com excitação em 393,5 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$).



Fonte: Elaborada pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES: FILMES ORGANIZADOS

5.1. Isotermas $\pi \times A$

As **Figuras 31 e 32** mostram as isotermas $\pi \times A$ dos filmes de Langmuir dos sistemas baseados nos polioxometalatos precursor $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, respectivamente.

O filme de Langmuir do POM precursor foi preparado pelo método semi-anfifílico, dispersando 100 μL de solução em clorofórmio de DODA-Br $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

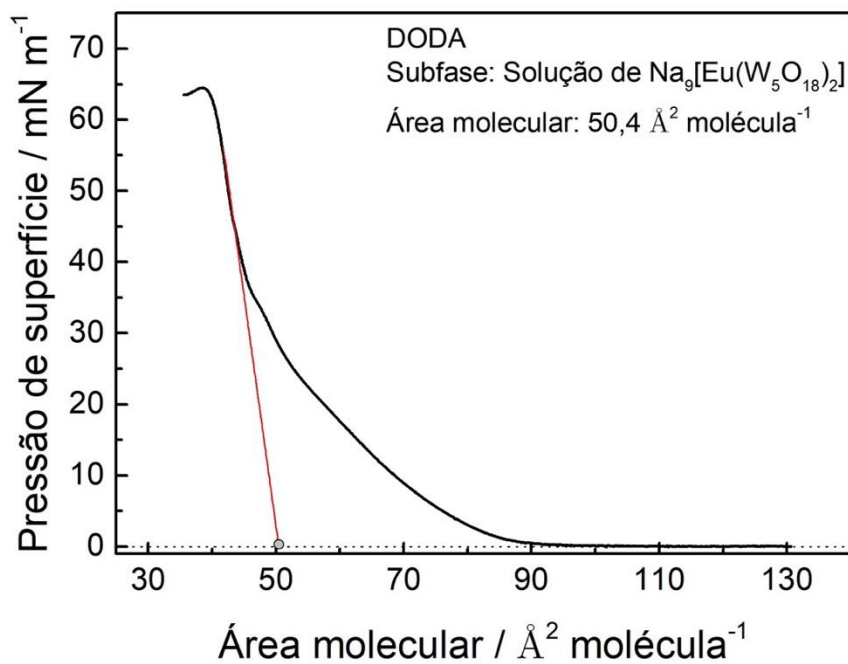
O filme de Langmuir do POM encapsulado foi preparado pelo método de encapsulamento, dispersando 250 μL de solução em clorofórmio de $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre subfase de água ultrapura.

Na isoterma $\pi \times A$ do POM precursor, é possível observar as mudanças de inclinação características dos diferentes níveis de organização do filme (fases análogas sólida, líquida e gasosa), característica de sistemas compactos. Já para o POM encapsulado, as mudanças suaves na inclinação da isoterma são características de monocamada expandida (TREDGOLD, 1987).

A diferença no grau de compactação das monocamadas dos polioxometalatos precursor e encapsulado também é observada pelas áreas moleculares. A área disponível por molécula é cerca de 80 vezes maior para o filme de $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ ($4.033 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$) quando comparada ao filme de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($50,4 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$). Por sua vez, a pressão de colapso do filme do POM precursor ($64,5 \text{ mN m}^{-1}$) é maior que a do filme do POM encapsulado ($46,2 \text{ mN m}^{-1}$).

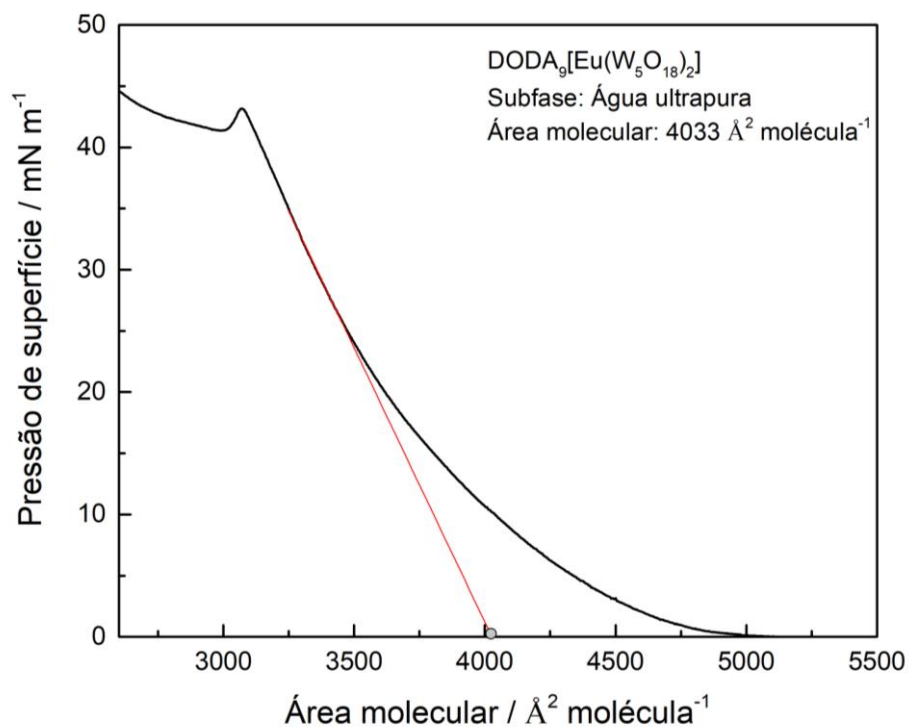
Tanto os valores de área molecular, quanto os de pressão de colapso, indicam que o filme do POM precursor é mais compacto e estável. A interação entre os ânions $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{-9}$ na subfase e os cátions DODA na interface subfase-ar favorece a aproximação das moléculas de surfactante e conseqüentemente, permite um arranjo bidimensional mais compacto do filme. Uma vez encapsulada, a estrutura do polioxometalato é envolta pelas cadeias carbônicas dos surfactantes e não fica imersa na subfase, dificultando a compactação e ordenação da monocamada e resultando em um filme mais expandido.

Figura 31. Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32. Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



Fonte: Elaborada pelo autor.

As **Figuras 33 e 34** mostram as isotermas $\pi \times A$ dos filmes de Langmuir dos sistemas baseados nos polioxometalatos precursor $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e encapsulado $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, respectivamente.

O filme de Langmuir do POM precursor foi preparado pelo método semi-anfifílico, dispersando 30 μL de solução em clorofórmio de DODA-Br $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre subfase de solução aquosa de $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

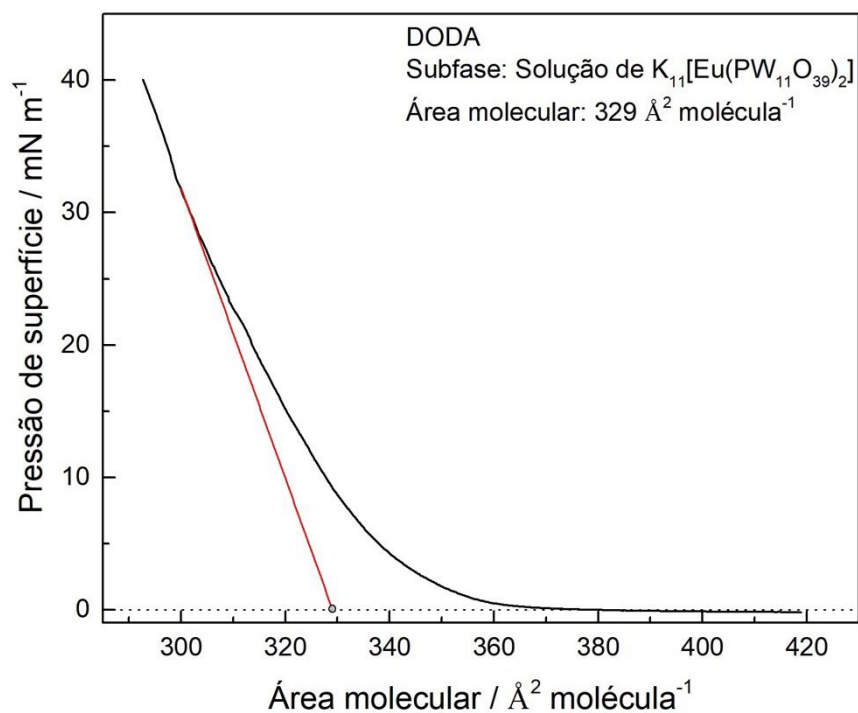
O filme de Langmuir do POM encapsulado foi preparado pelo método de encapsulamento, dispersando 80 μL de solução em clorofórmio de $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre subfase de água ultrapura.

Assim como nos filmes de $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$ e $(DODA)_9[Eu(W_5O_{18})_2]$, a isoterma do filme do POM precursor $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ apresenta as mudanças de inclinação características dos diferentes níveis de organização do filme (fases análogas sólida, líquida e gasosa), característica de sistemas compactos; enquanto a isoterma do filme do POM encapsulado $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ apresenta curvas suaves, característica de monocamada expandida.

A diferença no grau de compactação das monocamadas dos polioxometalatos precursor e encapsulado também é observada pela diferença considerável das áreas moleculares em ambos os filmes: $329 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ no filme de $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e $4.025 \text{ \AA}^2 \text{ molécula}^{-1}$ para o filme de $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$.

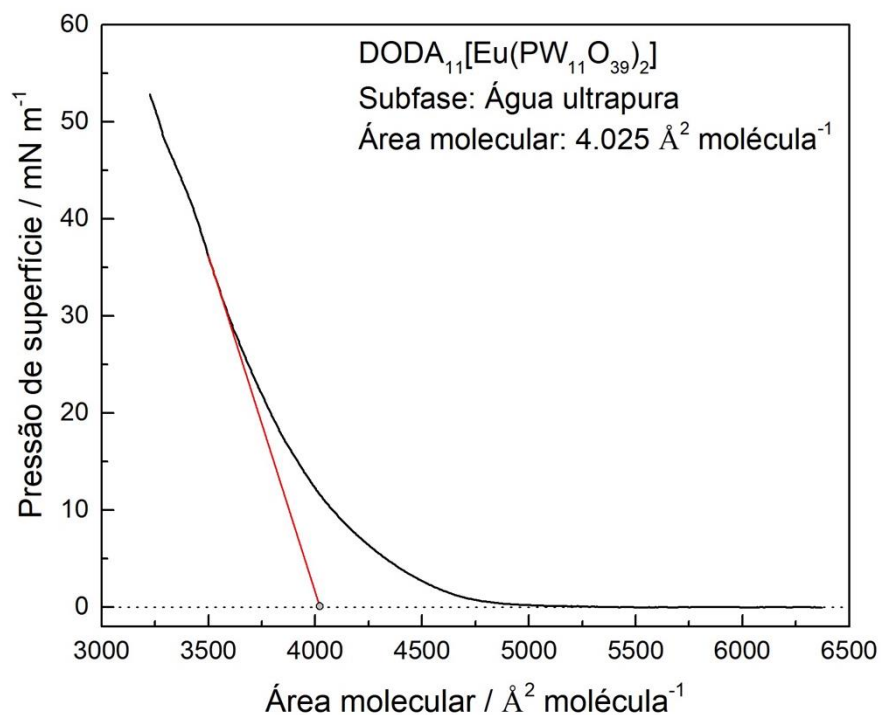
O comportamento das monocamadas desses dois sistemas (**Figuras 33 e 34**) corrobora a discussão já realizada sobre as **Figuras 31 e 32** acerca da organização dos polioxometalatos pelos métodos semi-anfifílico e de encapsulamento. A interação entre os ânions na subfase e os cátions DODA na interface subfase-ar no método semi-anfifílico favorece a aproximação das moléculas de surfactante e consequentemente, permite um arranjo bidimensional mais compacto dos filmes. Por sua vez, o encapsulamento, que envolve a estrutura dos polioxometalatos com os cátions surfactantes e impede a imersão dos ânions na subfase, cria impedimento estérico que dificulta a compactação e organização da monocamada, resultando em um filme mais expandido.

Figura 33. Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 34. Isoterma $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado (DODA)₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2. Estabilidade

As **Figuras 35, 36, 37 e 38** mostram as curvas de estabilidade dos filmes de Langmuir dos sistemas baseados nos polioxometalatos $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$, $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, respectivamente, preparados conforme descrito na **Seção 5.1**.

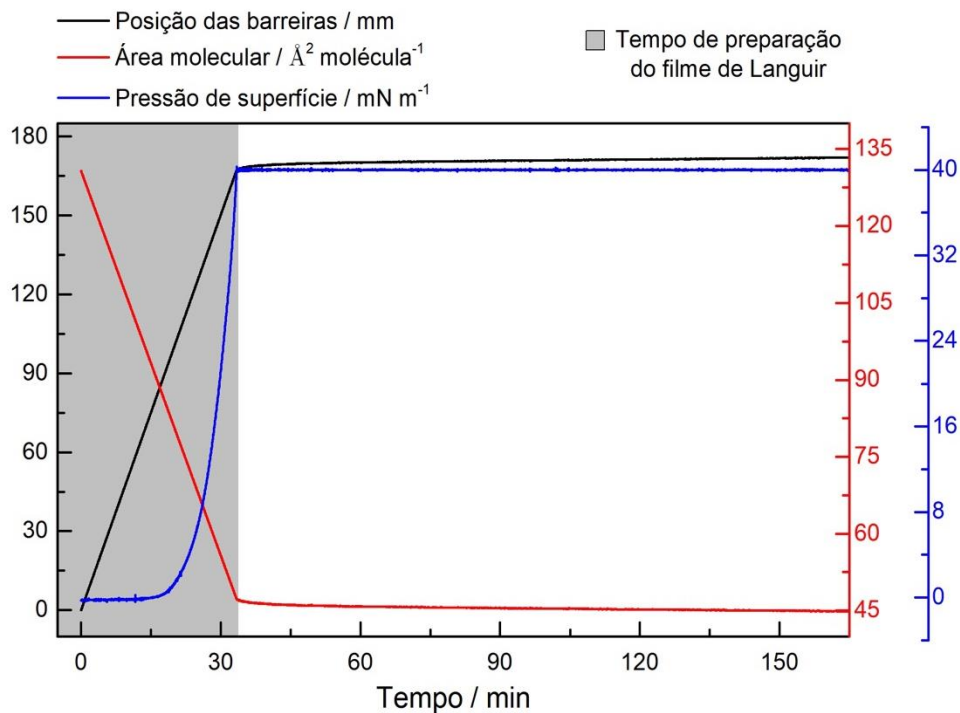
Após a preparação dos filmes, é possível observar que, ao estabelecer uma pressão de superfície constante, há pouca variação da posição das barreiras e consequentemente, das áreas moleculares, para o filme do POM precursor $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, indicando que o filme é estável. Para os demais filmes, observa-se uma variação um pouco maior da posição das barreiras e das áreas moleculares nas curvas de estabilidade, evidenciando a menor estabilidade dessas monocamadas. A **Tabela 3** mostra o deslocamento das barreiras e a variação da área molecular para cada monocamada no intervalo de 150 minutos.

Analisando os dados da **Tabela 3** e as **Figuras 35 e 37** as quais mostram as curvas de estabilidade dos filmes dos POM precursores $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, preparados pelo método semi-anfifílico, é possível observar que a estabilidade da monocamada de $\text{DODA}/\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é superior à do filme de $\text{DODA}/\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Provavelmente, o tamanho menor do polioxometalato Lindqvist $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{-9}$ acarreta uma maior aproximação dos surfactantes catiônicos, resultando em um filme mais compacto e estável.

Analisando Comparando a **Figuras 35** com a **36** e a **Figura 37** com a **38**, pode-se notar que a estabilidade dos filmes dos POM precursores é maior que a estabilidade das monocamadas dos polioxometalatos encapsulados. Como evidenciado pelas isotermas $\pi \times A$, os filmes dos compostos encapsulados assumem uma organização mais expandida, portanto, mais flexível e suscetível à reorganizações na interface subfase-ar.

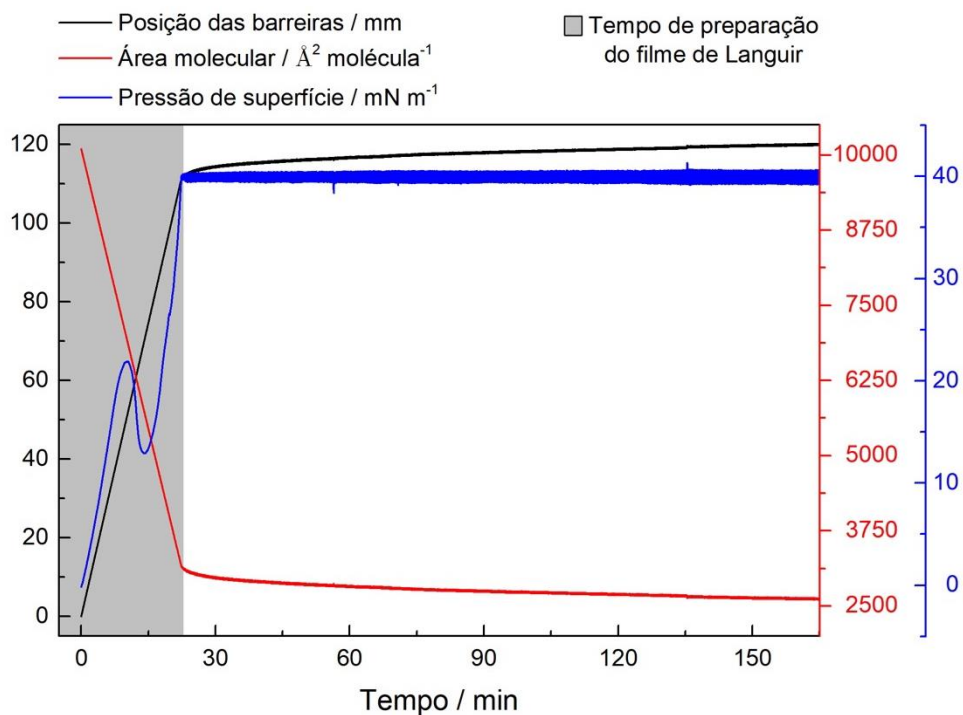
Apesar da movimentação das barreiras durante o tempo monitorado, a estabilidade apresentada pelas monocamadas viabiliza que os filmes dos quatro sistemas estudados sejam transferidos para substratos sólidos, visando à preparação de filmes de Langmuir-Blodgett, etapa indicada como perspectiva deste trabalho.

Figura 35. Curva de estabilidade do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



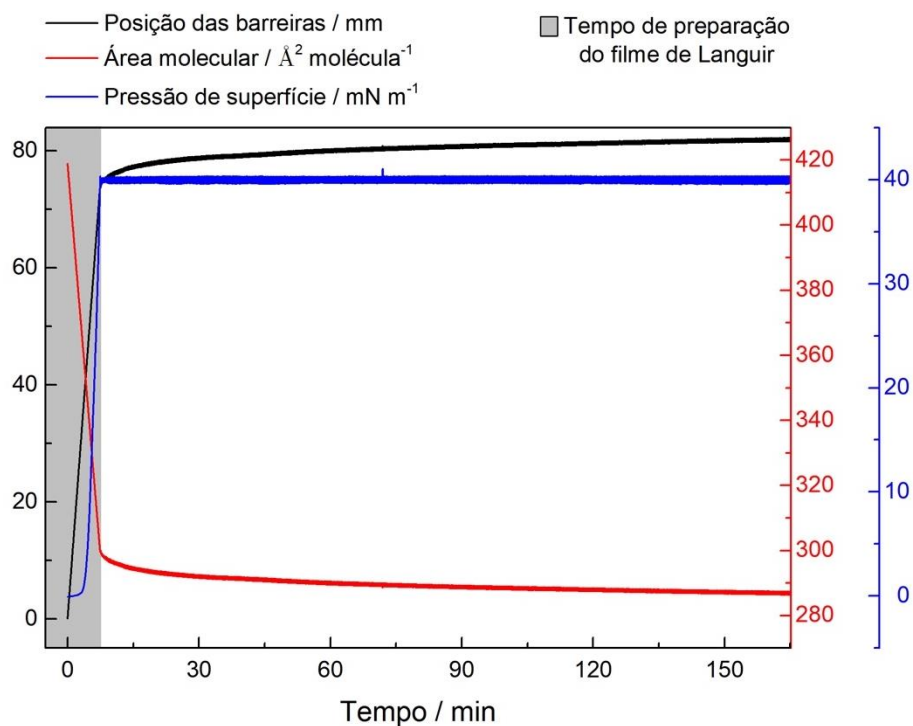
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36. Curva de estabilidade do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



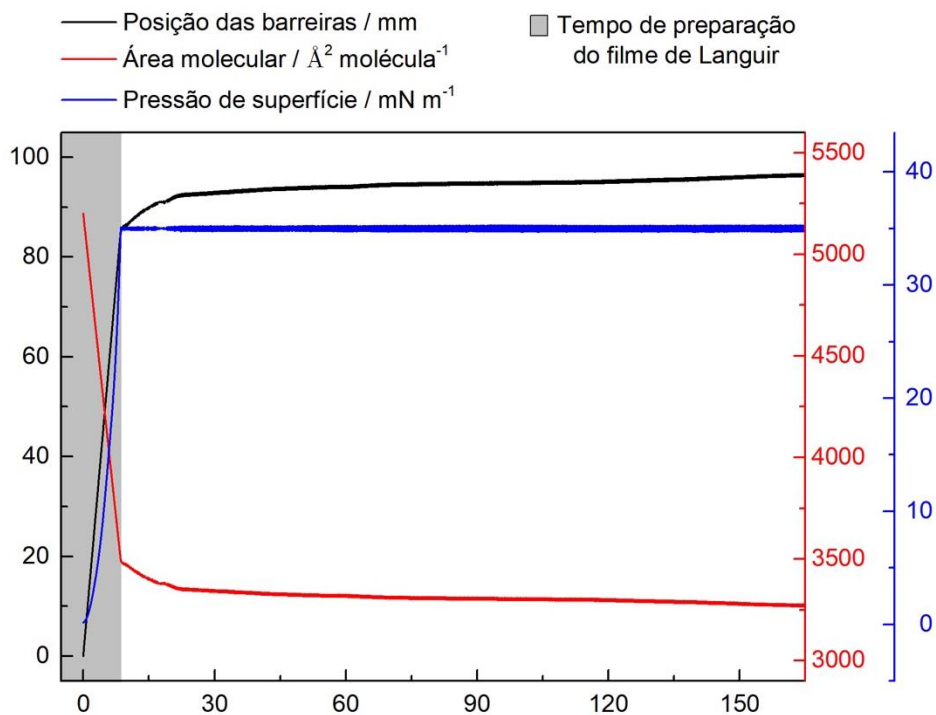
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37. Curva de estabilidade do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38. Curva de estabilidade do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado (DODA)₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3. Deslocamento das barreiras e variação da área molecular registrados nos experimentos de estabilidade dos polioxometalatos precursores e encapsulados, durante 2,5 horas.

Filme de Langmuir	Deslocamento das barreiras / mm	Variação de área molecular / Å ² molécula ⁻¹
Na ₉ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂].nH ₂ O	4,0	-2,0
(DODA) ₉ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂]	8,0	-497,5
K ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]	7,3	-11,9
(DODA) ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]	9,6	-192,5

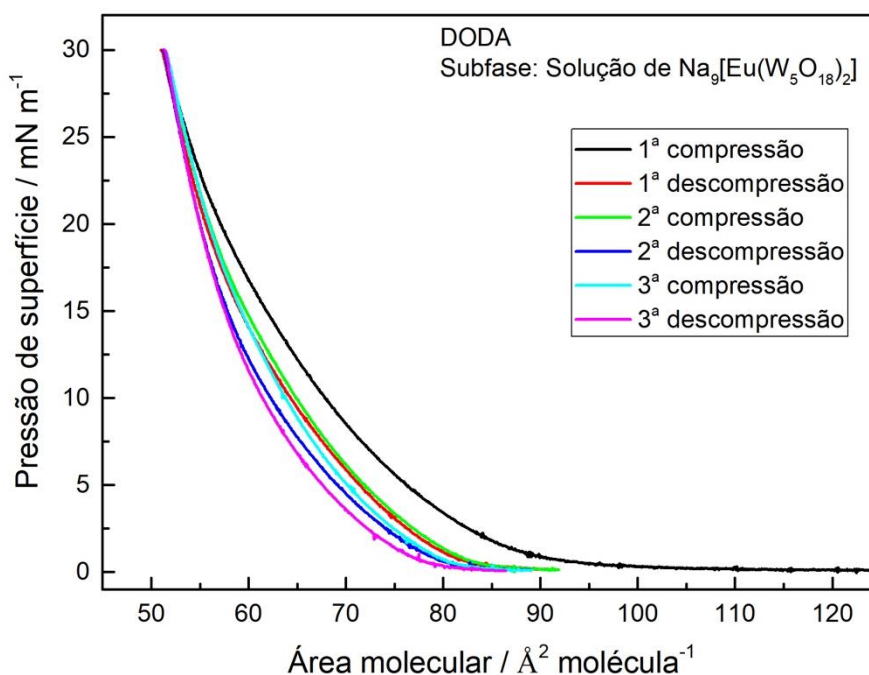
5.3. Histerese

As **Figuras 39, 40, 41 e 42** mostram as curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ dos filmes de Langmuir dos sistemas baseados nos polioxometalatos Na₉[Eu(W₅O₁₈)₂].nH₂O, (DODA)₉[Eu(W₅O₁₈)₂], K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] e (DODA)₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂], respectivamente, preparados conforme descrito na **Seção 5.1**. Os ciclos foram obtidos pela compressão e descompressão da monocamada, realizada pelo fechamento e pela abertura das barreiras da cuba, respectivamente.

Em todos os experimentos, é possível observar que a auto-organização da monocamada não é reversível. Após cada compressão, a descompressão ocorre em áreas moleculares menores. Devido às interações químicas estabelecidas entre as espécies químicas após o processo de compressão da monocamada, as moléculas se mantêm mais próximas umas às outras, mesmo com a abertura das barreiras. As interações iônicas e as forças de *van der Waals* que atuam no sistema compacto oferecem resistência à separação das moléculas quando se realiza a descompressão da monocamada.

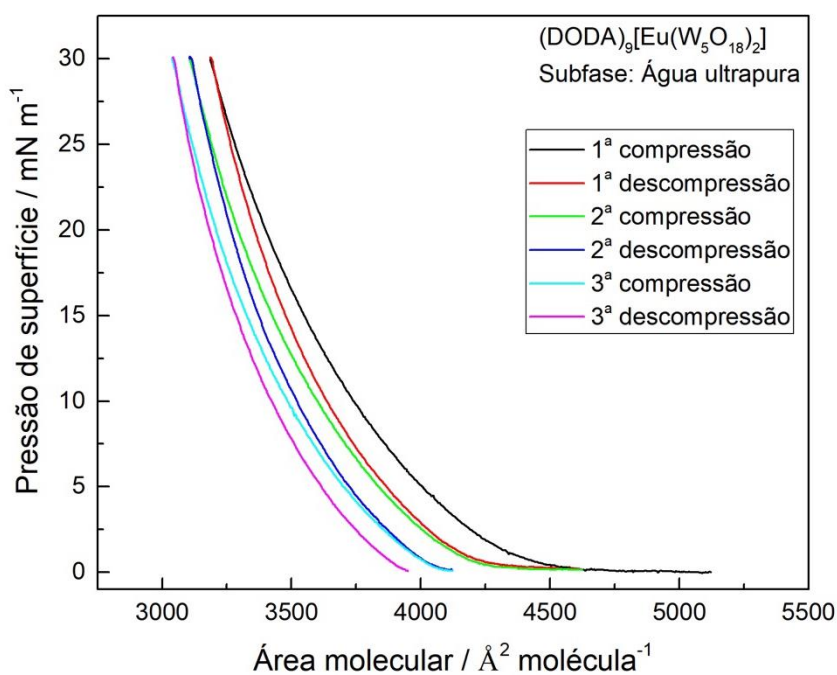
Observa-se ainda que este efeito é mais pronunciado nos filmes dos polioxometalatos encapsulados. Nestes sistemas, as interações iônicas provavelmente são mais fortes, uma vez que os ânions polioxometalatos não estão na subfase, como ocorre nos filmes dos polioxometalatos precursores, preparados pelo método semi-anfifílico. Além disso, como as monocamadas dos sistemas encapsulados se organizam de maneira expandida, as interações remanescentes nos ciclos de descompressão podem favorecer um arranjo mais compacto a cada novo ciclo de compressão, como pode-se observar nas **Figuras 40 e 42**.

Figura 39. Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



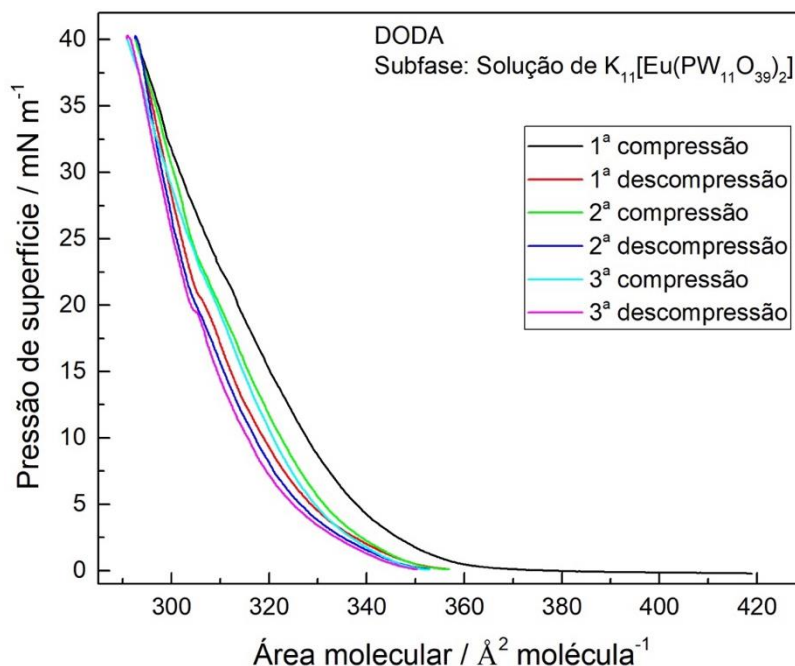
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40. Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



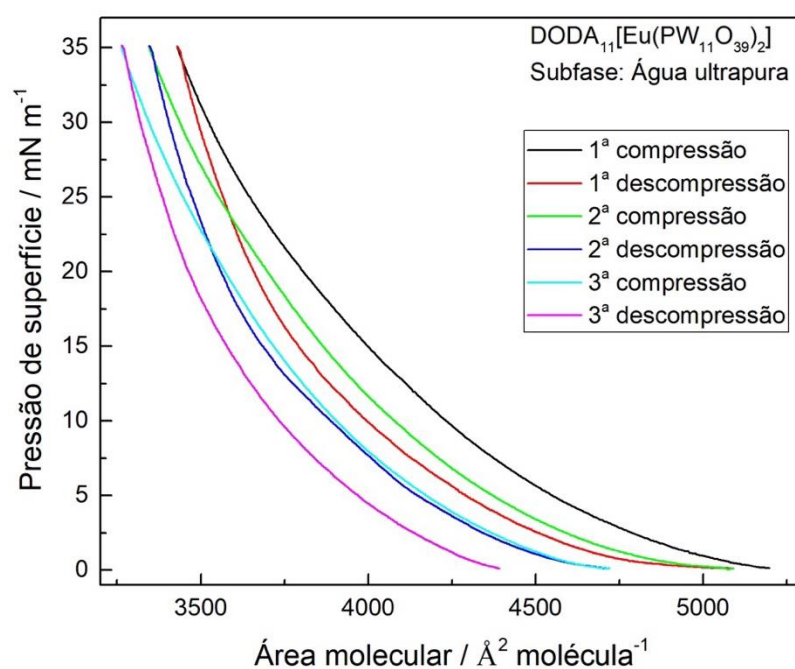
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 41. Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do surfactante catiônico DODA sobre subfase de solução aquosa de $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (método semi-anfifílico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 42. Curvas de histerese das isotermas $\pi \times A$ do filme de Langmuir do polioxometalato encapsulado $(DODA)_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ sobre subfase de água ultrapura (método de encapsulamento).



Fonte: Elaborada pelo autor.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades luminescentes e a organização em filmes de Langmuir dos polioxometalatos precursores $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ e encapsulados $(\text{DODA})_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]$ e $(\text{DODA})_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Os sólidos foram preparados com sucesso, como evidenciado por medidas de FT-IR, UV-Vis EAS e teste de solubilidade.

Os sólidos apresentaram emissão na região vermelha do espectro eletromagnético, característica do íon Eu^{3+} . O encapsulamento dos polioxometalatos precursores com o surfactante catiônico dimetildioctadecilamônio (DODA) resultou em novos compostos com perfil e intensidade de emissão diferentes dos compostos precursores. No entanto, a emissão é mais intensa nos sólidos precursores do que nos sólidos encapsulados, provavelmente porque os estados excitados são desativados não-radiativamente por processos de vibração multi-fônon relacionados às vibrações C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ do surfactante catiônico.

Os métodos semi-anfifílico e de encapsulamento foram empregados com sucesso para a preparação de filmes de Langmuir estáveis dos compostos precursores e encapsulados, respectivamente. O método semi-anfifílico permitiu a preparação de filmes mais compactos e com maior estabilidade, em relação aos filmes preparados pelo método de encapsulamento. Apesar disso, as monocamadas auto-organizadas por ambos os métodos possuem potencial para a preparação de filmes luminescente de Langmuir-Blodgett.

7. PERSPECTIVAS

O trabalho desenvolvido pode ser complementado com caracterizações adicionais dos sólidos sintetizados e abre novas perspectivas atreladas à investigação das propriedades luminescentes com excitação por raios X dos polioxometalatos encapsulados e das propriedades luminescentes dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett dos polioxometalatos precursores e encapsulados.

Dessa maneira, constituem possibilidades de continuidade desse trabalho:

- Caracterização dos polioxometalatos encapsulados por análise térmica, para confirmação de estequiometria;
- Caracterização dos polioxometalatos encapsulados, por medidas de espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL);
- Estudo das propriedades luminescentes das monocamadas auto-organizadas, por medidas de espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta *in situ* na cuba de Langmuir-Blodgett (UV-PLS *in situ*);
- Preparação e caracterização de filmes de Langmuir-Blodgett dos polioxometalatos encapsulados.

REFERÊNCIAS

ARTETXE, B.; REINOSO, S.; FELICES, S. L.; VITORIA, P.; PACHE, A.; CABALLERO, J. M.; ZORRILLA, J.M.G. Functionalization of Krebs-Type Polyoxometalates with N,O-Chelating Ligands: A Systematic Study. **Inorganic Chemistry**, 2015, v.54, p. 241-252.

BALLARDINI, R. et al. Photophysical characterization of the decatungstoeuropate⁹⁻ anion. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 23, n. 3, p. 300-305, Jan. 1984.

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

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

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

CLEMENTE-LÉON, M. et al. Langmuir-Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 116, n. 1/3, p. 193-203, Nov. 2005a.

CLEMENTE-LÉON, M. et al. Polyoxometalate monolayers in Langmuir-Blodgett films. *Chemistry: a European Journal*, Weinheim, v. 11, n. 13, p. 3979-3987, June 2005b.

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

FAN, D. W.; HAO, J. C.; WEI, Q. Assembly of polyoxometalate-based composite materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Dordrecht, v. 22, n. 2, p. 301-306, Mar. 2012.

FELDMANN, C., JÜSTEL, T., RONDA, C.R. and SCHMIDT, P.J. (2003), *Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application*. *Adv. Funct. Mater.*, 13: 511-516.

FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 502-510, fev. 2005.

FERREIRA, R. A. S. et al. A theoretical interpretation of the abnormal 5D₀→7F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉EuW₁₀O₃₆.14H₂O polyoxometalate. *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v. 121, n. 2, p. 561-567, Dec. 2006.

HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 385 p. (Springer series on fluorescence, v. 7).

ITO, T.; YAMASE, T. Molecular luminescence spectroscopy of decatungstoeuropate Langmuir-Blodgett monolayers. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 408-412, n. 1, p. 813-815, Feb. 2006.

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

Kurth DG, Lehmann P, Volkmer D, Cölfen H, Koop MJ, Müller A, Du Chesne A. surfactant-encapsulated clusters (SECs): (DODA)₂₀(NH₄)[H₃Mo₅₇V₆(NO)₆O₁₈₃(H₂O)₁₈], a case study. *Chemistry*. 2000 Jan;6(2):385-93.

LANGMUIR, I. Mechanical properties of monomolecular films. *Journal of the Franklin Institute*, Oxford, v. 218, n. 2, p. 143-171, Aug. 1934.

LI, F.; GAO, Q.; WANG, Y.; XU, L.; BAI, J.; WANG.Y. Organic functionalization of polyoxometalate in aqueous solution: self-assembly of a new building block of {VMo₆O₂₅} with triethanolamine. *Dalton Transactions*, 2014, v. 43, p. 941-944

LI, D. and YU, J. (2016), AIEgens-Functionalized Inorganic-Organic Hybrid Materials: Fabrications and Applications. *Small*, 12: 6478-6494.

LIU T, DIEMANN E, LI H, DRESS AW, MÜLLER A. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo₁₅₄ oxide clusters into vesicles. *Nature*. 2003 Nov 6;426(6962):59-62

LIU, M. G., ZHANG, P. P., PENG, J., MENG, H. X., WANG, X., ZHU, M., ... & ALIMAJE, K. (2012). Organic-inorganic hybrids constructed from mixed-valence multinuclear copper complexes and templated by keggian polyoxometalates. *Crystal growth & design*, 12(3), 1273-1281.

LIU, S. Q.; TANG, Z. Y. Polyoxometalate-based functional nanostructured films: current progress and future prospects. *Nano Today*, Oxford, v. 5, n. 4, p. 267-281, Aug. 2010.

LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie International Edition*, Malden, v. 49, n. 10, p. 1736-1758, Jan. 2010.

NEIWERT, W. A. Polyoxometalates as nanoscale building blocks for the formation of fundamentally new materials. 2004. 205 f. Thesis (Doctorate in Philosophy) - George Fox University, Newberg, 2004.

OLIVEIRA, H. H. S. Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido entendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett+. 2016. 182 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

OUAHAB, L. The polyoxometalates as precursors in molecular materials. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences: Series II Fascicule C - Chimie*, Paris, v. 1, n. 5/6, p. 369-380, May/June 1998.

PEACOCK, R. D.; WEAKLEY, T. J. R. Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements: part I - preparation and reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, Great Britain, v. 1, n. 1, p. 1836-1839, Jan. 1971.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; DABBABI, M. Etude de la structure des niobotungstates $Nb_nW_6-nO_{19-2-n}$ au moyen des spectres de vibration. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, Northern Ireland, v. 33, n. 2, p. 143-153, Jan. 1977.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C. et al. Vibrational investigations of polyoxometalates. 4. Valence force fields of anions related to the Lindqvist structure. *Journal of Molecular Structure*, Amsterdam, v. 114, n. 1, p. 49-56, Mar. 1984.

SAKAKIBARA, K.; HILL, J. P.; ARIGA, K. Thin-film-based nanoarchitectures for soft matter: controlled assemblies into two-dimensional worlds. *Small*, Weinheim, v. 7, n. 10, p. 1288-1308, May 2011.

SOCRATES, George. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons, 2004.

STAMATE A, PAVEL O.D, ZAVOIANU R., & MARCU I. (2020). Highlights on the Catalytic Properties of Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: A Review. *Catalysts*, 10(1), 57.

STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken: Wiley, 2004. 242 p. (Analytical techniques in the sciences).

SUGETA, M.; YAMASE, T. Crystal structure and luminescence site of $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 32H_2O$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, v. 66, n. 2, p. 444-449, Feb. 1993.

TREDGOLD, R. H. The physics of Langmuir-Blodgett films. *Reports on Progress in Physics*, Bristol, v. 50, n. 12, p. 1609-1656, Jan. 1987.

WILSON, E.F., MIRAS, H.N., ROSNES, M.H. and CRONIN, L. (2011), Real-Time Observation of the Self-Assembly of Hybrid Polyoxometalates Using Mass Spectrometry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50: 3720-3724.

YAMASE, T.; NARUKE, H.; SASAKI, Y. Crystallographic characterization of the polyoxotungstate $[\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})_3]^{18-}$ and energy-transfer in its crystalline lattices. *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions*, Cambridge, v. 1, n. 5, p. 1687-1696, May 1990.

YAMASE, T.; NARUKE, H. Intramolecular energy-transfer in polyoxometaloeuropate lattices and their application to ac electroluminescence device. *Coordination Chemistry Reviews*, Lausanne, v. 111, n. 1, p. 83-90, Dec. 1991.

YAMASE, T. et al. Europium(III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometaloeuropates. *Journal of Physical Chemistry A*, Washington, v. 101, n. 28, p. 5046-5053, July 1997.

ZUBAIRI, S. A.; IFZAL, S. M.; MALIK, A. Heteropoly complexes of lanthanum with unsaturated heteropolytungstate ligands. *Inorg. Chim. Acta*, v. 22, n. 2, p. L29-L30, 1977.