

Estudo da isoterma de Langmuir do complexo [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂].

Jorge Henrique S. K. Monteiro^{1*} (PG), Renata Danielle Adati¹ (PG), Marian Rosaly Davolos¹ (PQ), Miguel Jafelicci Júnior¹ (PQ).

¹UNESP - Instituto de Química - Laboratório de Materiais Luminescentes - Rua Francisco Degni, s/n, bairro Quitandinha, CEP 14800-900, Araraquara – SP

*e-mail: jorgem@iq.unesp.br

Palavras Chave: complexos β-dicetonatos, Subfase composta, Miscibilidade parcial, Filmes de Langmuir.

Introdução

Os complexos de európio (III) despertam grande interesse por apresentarem bandas finas de emissão, monocromatididade e possibilidade de se incrementar a intensidade e pureza de cor através da substituição de ligantes. Ligantes do tipo β-dicetona são muito utilizados na síntese de novos complexos de Eu³⁺ por atuarem como antena no mecanismo de absorção/transferência de energia para o centro metálico. Estes complexos quando dispersos na superfície da água formam filmes finos na interface líquido-gás, que recebem o nome de filme de Langmuir; a monocamada formada na interface pode ser transferida a um substrato, e este é denominado filme de Langmuir-Blodgett (LB). A técnica tem como características: formação de monocamadas orientadas, controle da espessura e da estrutura permitindo a elaboração de dispositivos ópticos cada vez mais finos.¹

Os objetivos deste trabalho foram (i) síntese do complexo [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] com bmdm = 1-(4-terc-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)propano-1,3-diona (butil metóxi dibenzoil metano), (ii) estudo das isotermas utilizando somente complexo, complexo + ácido octadecanóico (act) e complexo + ácido octadecanóico (act) com cloreto de cádmio (II) (CdCl₂) na subfase.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂] foi feita a partir de óxido de európio (III), bmdm e etanol. Primeiramente o óxido foi solubilizado em ácido clorídrico concentrado para formar cloreto de európio (III), o pH foi corrigido para 5,5-6. Fez-se adição de base a solução etanólica do ligante bmdm, na proporção 1:1 (base:bmdm). A solução etanólica basificada foi então adicionada à solução de cloreto de európio, havendo precipitação imediata do complexo; em seguida adicionou-se 100 mL de água ao sistema e, este foi deixado em agitação por 45 min a 65 °C e repouso por 12 h. O precipitado foi filtrado à pressão reduzida e lavado com água e o sólido resultante foi mantido em dessecador por uma semana.

Foram preparadas duas soluções com solvente clorofórmio: (i) complexo de concentração 1.10⁻³

mol.L⁻¹ e (ii) complexo + act na razão molar 1:1 de concentração 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Para a obtenção dos filmes foram utilizadas as seguintes condições: 175 μL de solução, 30 min para evaporação do solvente e velocidade de barreira (v_c) igual a 4 mm/min. A partir da isoterma (π -A) foi determinada a pressão de colapso em 6,6 mN.m⁻¹, a área mínima foi calculada a partir da reta tangente a fase sólido e foi estimada em 77 Å².molécula⁻¹. Para obtenção de filme mais condensado, foi preparada solução contendo act na razão molar 1:1. A isoterma apresentou dois valores distintos de pressão de colapso: 9,7 mN.m⁻¹ e 55 mN.m⁻¹ e as áreas mínimas também apresentaram dois valores distintos: 61 Å².molécula⁻¹ e 22 Å².molécula⁻¹. Estes valores são muito próximos das áreas mínimas do complexo (77 Å².molécula⁻¹) e do ácido esteárico (22 Å².molécula⁻¹), respectivamente. Desta forma, pode-se concluir que não houve miscibilidade total entre ácido e complexo. Para melhorar essa miscibilidade foi adicionado cloreto de cádmio (II) à subfase². A adição de CdCl₂ melhorou a miscibilidade, pois a isoterma deste sistema apresentou perfil de única fase entre complexo e ácido. O aumento da área mínima reflete aumento da miscibilidade e da organização do filme de Langmuir formado.

Conclusões

A miscibilidade parcial entre complexo e act é evidenciada pelos valores de pressão de colapso e área mínima, ambos muito próximos dos obtidos para os componentes isolados. A adição de CdCl₂ à subfase favorece maior miscibilidade entre complexo e ácido, o que é evidenciado pelo perfil da isoterma (π -A) e área mínima ocupada. O filme formado na interface líquido-gás apresentou alta estabilidade e reprodutibilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP. RDA agradece a CAPES pela bolsa concedida.

¹ Suzuki, M.; Yokoyama, H.; Brorson, S.D. e Ippen, E.P. *Appl. Phys. Lett.* 1991, 58, 998.

² Shembekar, V.R.; Dhanabalan, A.; Talwar, S.S. e Contractor, A.Q. *Thin Solid Films*. 1999, 342, 270