



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO

CASSIO HENRIQUE GUERRA LOPES

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS LUMINESCENTES FORMADOS POR
COMPLEXOS EM MATRIZ POLIMÉRICA COM POTENCIAL APLICAÇÃO NA
DETECÇÃO DE RESÍDUOS DE EXPLOSÃO**

JOÃO PESSOA - PB
2025

CASSIO HENRIQUE GUERRA LOPES

Caracterização de compósitos luminescentes formados por complexos em matriz polimérica
com potencial aplicação na detecção de resíduos de explosão

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de Graduação em Química, do
Departamento de Química, do Centro de
Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade
Federal da Paraíba, como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Claudia Menegaz
Zaccaron Cristiano.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L864c Lopes, Cassio Henrique Guerra.

Caracterização de compósitos luminescentes formados por complexos em matriz polimérica com potencial aplicação na detecção de resíduos de explosão / Cassio Henrique Guerra Lopes. - João Pessoa, 2025.
37 p. : il.

Orientação: Claudia Menegaz Zaccaron Cristiano.
TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Polímero. 2. Luminescente. 3. Lantanídeos. I. Cristiano, Claudia Menegaz Zaccaron. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)

CASSIO HENRIQUE GUERRA LOPES

Caracterização de compósitos luminescentes formados por complexos em matriz polimérica com potencial aplicação na detecção de resíduos de explosão

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Química, do Departamento de Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Claudia Menegaz Zaccaron Cristiano.

Data da aprovação 05/05/2025



Documento assinado digitalmente

CLAUDIA MENEGAZ ZACCARON CRISTIANO

Data: 26/05/2025 19:56:17-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Claudia Menegaz Zaccaron Cristiano (Orientadora/UFPB)



Documento assinado digitalmente

ERCULES EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO

Data: 28/05/2025 16:46:49-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio (Examinador/UFPB)



Documento assinado digitalmente

PALOMA GOMES DE ABRANTES

Data: 26/05/2025 17:00:57-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Paloma Gomes de Abrantes (Examinadora *stricto sensu*/UFPB)

João Pessoa
2025

AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão à minha mãe, por sempre me darem suporte, incentivo, amor, e a todos os momentos compartilhados repletos na maioria das vezes de muito humor até nos momentos mais difíceis.

Agradeço à minha namorada, Rute, que conheci durante o curso e que em todos nossos momentos sempre me apoiou e durante esse trabalho se manteve me incentivando incondicionalmente.

Aos colegas do Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), principalmente ao Paulo e ao Renato que contribuíram para a realização deste trabalho, e também aos meus amigos de longa data, Nébia e Lucas.

Aos meus amigos que fiz ao longo do curso, agradeço ao Adisson, Adrihellen, Alana, Bruna, Ellem e Gabriel Inácio por compartilharem experiências comigo durante a vida acadêmica.

Agradeço aos professores, em especial à Claudia Braga, pela oportunidade de atuar na monitoria, e ao professor Andrei Steveen pelas orientações na elaboração do trabalho escrito.

À minha orientadora, Prof. Dr. Cláudia Menegaz, agradeço pela oportunidade, conselhos, orientações e pela companhia durante os anos como seu aluno.

RESUMO

Os produtos da degradação de explosivos nitroaromáticos são considerados contaminantes ambientais tóxicos e prejudiciais à saúde. Nesse contexto, torna-se importante a detecção dessas substâncias nos solos ou em áreas próximas ao seu processamento para evitar impactos ambientais e na saúde. O presente trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de compósitos luminescentes formados por poli álcool vinílico (PVA) e complexos de íons lantanídeos Eu(EDTA)(TTA) e Tb(EDTA(ACAC) para a futura detecção de resíduos de explosivos. Os filmes denominados Eu-PVA e Tb-PVA foram obtidos pelo método *casting*, sendo o PVA dissolvido em água destilada, o complexo adicionado e o solvente evaporado. Os complexos foram utilizados nas quantidades de 1%, 3%, 5%, 10% e 15% em relação à massa de polímero. As amostras foram caracterizadas através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e análises de luminescência. Os espectros de infravermelho dos compósitos Eu-PVA e Tb-PVA apresentaram picos característicos em 1562, 1423, 1721 e 1261 cm^{-1} dos compostos utilizados e aumentos graduais na intensidade de diversas bandas com o aumento da concentração do complexo na mistura. Os filmes apresentaram boa estabilidade térmica, onde a massa residual foi de 0, 1,15 e 3,14% e na análise de luminescência foram notados picos característicos dos lantanídeos que aumentaram de intensidade à medida que sua concentração aumentou no filme. Os estudos desenvolvidos sugerem que estes filmes apresentam potencial para aplicação na detecção de resíduos de explosivos.

Palavras-chave: Polímero; luminescente; lantanídeos.

ABSTRACT

The degradation products of nitroaromatic explosives are considered toxic environmental contaminants and are harmful to health. In this context, it is important to detect these substances in soils or in areas close to their processing in order to avoid environmental and health impacts. The aim of this study was to prepare and characterize luminescent composites made up of polyvinyl alcohol (PVA) and lanthanide ion complexes Eu(EDTA)(TTA) and Tb(EDTA)(ACAC) for the future detection of explosives residues. The films called Eu-PVA and Tb-PVA were obtained by the casting method, with the PVA dissolved in distilled water, the complex added and the solvent evaporated. The complexes were used in amounts of 1%, 3%, 5%, 10% and 15% in relation to the mass of polymer. The samples were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and luminescence analysis. The infrared spectra of the Eu-PVA and Tb-PVA composites showed characteristic peaks at 1562, 1423, 1721 and 1261 cm⁻¹ for the compounds used and gradual increases in the intensity of various bands as the concentration of the complex in the mixture increased. The films showed good thermal stability, where the residual mass was 0, 1.15 and 3.14% and the luminescence analysis showed characteristic lanthanide peaks which increased in intensity as their concentration increased in the film. The studies carried out suggest that these films have potential for application in the detection of explosive residues.

Keywords: Polymer; luminescent; lanthanides.

LISTA DE SIGLAS

ACAC	Acetilacetato
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
ETRs	Elementos de Terras Raras
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GH	Grau de Hidrólise
Ln	Lantanídeos
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Poli(acetato de vinila)
TGA	Análise Termogravimétrica
TTA	Tenoiltrifluoroacetona
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do PVA.	16
Figura 2 – Diagrama de energia do európio.	19
Figura 3 - Diagrama de energia do térbio.	20
Figura 4 – Estrutura do complexo Eu(EDTA)(TTA).	22
Figura 5 – Estrutura do complexo Tb(EDTA)(ACAC).	22
Figura 6 – Complexos Eu(EDTA)(TTA) e Tb(EDTA)(ACAC) sob luz UV.	24
Figura 7 – Processo esquematizado da produção dos filmes poliméricos contendo íons lantanídeos.	24
Figura 8 – Filmes formados por PVA e complexos de Eu ⁺ (a) e Tb ⁺ (b) dispostos em superfície antiaderente sob luz UV.	25
Figura 9 – Espectros no infravermelho dos filmes de Eu-PVA (a) e de Tb-PVA (b).	27
Figura 10 – Curvas termogravimétricas (a) dos filmes de Eu-PVA e suas respectivas curvas derivadas (b).	29
Figura 11 – Curvas termogravimétricas (a) dos filmes de Tb-PVA e suas respectivas curvas derivadas (b).	30
Figura 12 – Espectros de emissão dos filmes de Eu-PVA (a) e Tb-PVA (b) em função da concentração de complexo.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades gerais do PVA.	16
Tabela 2 – Influência da massa molar e do GH nas características do PVA.	17
Tabela 3 – Íons lantanídeos trivalentes e seus respectivos símbolos, números atômicos e configurações eletrônicas.	18
Tabela 4 – Dados das análises de TGA para os filmes. TM= máxima velocidade de degradação; % PM = perda de massa.	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
3.1 POLÍMEROS.....	15
3.1.1 POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)	15
3.2 LANTANÍDEOS.....	17
3.2.1 EURÓPIO	18
3.2.2 TÉRBIO	19
3.2.3 COMPLEXOS	21
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 MATERIAIS	23
4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES	23
4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	25
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	25
4.5 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) ..	26
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	27
5.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	31
6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

A presença dos polímeros em diversos âmbitos da sociedade moderna é um indicativo da sua relevância. Reconhecidos por apresentarem uma maleabilidade distinta e um vasto escopo de propriedades mecânicas, os polímeros são amplamente empregados em diferentes setores da indústria, como em embalagens, utensílios domésticos e aplicações farmacêuticas (Villagra *et al.*, 2021).

Por outro lado, materiais luminescentes baseados em íons trivalentes de terras raras também têm atraído interesse em diversas áreas, como em dispositivos eletrônicos LEDs e OLEDs, assim como em células solares e sensores devido a sua versatilidade e estabilidade (Ghazy, Lastusaari e Karppinen, 2023; Sahoo *et al.*, 2017). Portanto, a aplicação dos complexos de íons lantanídeos trivalentes em polímeros pode contribuir para uma expansão das aplicações desses materiais.

Neste contexto, materiais fotoluminescentes têm sido utilizados para a detecção de resíduos de explosivos nitroaromáticos que podem ser tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana (Sahoo *et al.*, 2017). A identificação da presença dos resíduos desses explosivos em solos, águas subterrâneas é de extrema importância para a prevenção e controle de seus impactos ambientais.

Uma alternativa para detectar resíduos de explosivos nitroaromáticos é o uso de compósitos formados por filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) e materiais luminescentes, como os complexos contendo os íons lantanídeos európio e térbio (Francisco *et al.*, 2019). O PVA desperta atenção devido às suas características vantajosas, que incluem a não toxicidade, facilidade de processamento, biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas, além de apresentar boa flexibilidade, solubilidade em água e capacidade de biodegradação. Complexos de terras raras Ln^{3+} tem sido explorado (Song *et al.*, 2022) devido as suas características espectroscópicas e magnéticas únicas que derivam de sua peculiaridade intrínseca da configuração eletrônica que é representada por $[\text{Xe}]4f^n$ (Planells *et al.*, 2014; Ferreira, Maria e Santos, 2019). Um considerável número de trabalhos contendo compósitos formados por íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em matriz polimérica tem sido reportado na literatura, unindo as propriedades dos filmes poliméricos com a eficiente luminescência dos íons. A partir disso, é possível aplicar esses materiais com diferentes objetivos, como identificação de substâncias prejudiciais no sangue (Alves *et al.*, 2015).

Complexos contendo íons dos elementos de terras raras (ETRs) exibem tipicamente uma luminescência pouco eficiente quando excitados diretamente, o que acaba resultando em baixa

luminescência. Uma forma de amplificar as propriedades luminescentes é a coordenação desses complexos com ligantes cromóforos, como as betadictetonas TTA (Tenoiltrifluoroacetona) e ACAC (Acetilacetona), esses, por sua vez, intensificam as propriedades luminescentes do íon lantanídeo coordenado por meio de transferências internas de energia ao íon (Aguiar *et al.*, 2016; Lima Forster, 2015).

O filme polimérico engloba os complexos luminescentes em quantidade suficiente para popular toda a estrutura polimérica, o que compõe sua fotoatividade intrínseca. A detecção dos resíduos de explosão de explosivos nitroaromáticos é viabilizada pelo decréscimo da fotoluminescência do polímero ao interagir com a substância alvo, conferindo indícios da presença desses resíduos (Sahoo *et al.*, 2017).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo a preparação e a caracterização de compósitos luminescentes na forma de filmes poliméricos formados por PVA contendo complexos luminescentes. A interação entre os componentes dos compósitos foi avaliada por meio da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), enquanto a estabilidade térmica dos filmes foi investigada através da Análise Termogravimétrica (TGA). Também foram realizadas medidas de luminescência dos compósitos, visando compreender o comportamento espectroscópico dos materiais preparados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos luminescentes na a partir de complexos de íons lantanídeos [Eu(EDTA)(TTA) e Tb(EDTA(ACAC))] e matriz polimérica de PVA visando a futura detecção de resíduos de explosivos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da variação da concentração dos complexos do íons lantanídeos nos filmes poliméricos;
- Avaliar a interação entre os componentes dos filmes poliméricos contendo os compósitos luminescentes via Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Analisar a estabilidade térmica dos filmes luminescentes através de Análise Termogravimétrica (TGA);
- Realizar medidas de luminescência dos compósitos e analisar os espectros de emissão.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Polímeros

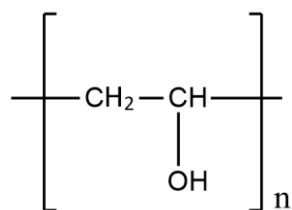
Polímero pode ser definindo como uma substância que possui alto peso molecular, cuja estrutura é essencialmente composta pela repetição de unidades de baixo peso molecular (monômero). Materiais poliméricos podem ser classificados, com base em sua fonte de origem, em natural ou sintético. A natureza é responsável por sintetizar os polímeros de origem natural como a celulose, enquanto os sintéticos são produzidos pelo homem (Canevarolo Jr., 2006).

A produção dos monômeros tem como fontes de matéria prima o carvão mineral e produtos naturais como carboidratos, além do petróleo que se destaca como principal fonte, e partir do processo de destilação fraccionada do petróleo em seu estado natural diversas moléculas são aproveitadas para a síntese de polímeros (Canevarolo Jr., 2006). Portanto, a polimerização se dá pelo processo de reações químicas que realizam a união de pequenas moléculas para que sejam formados os polímeros, além disso a polimerização pode ocorrer por diferentes métodos onde polimerização em cadeia, e a polimerização iônica são alguns exemplos (Manrich, 2005).

Estudar as propriedades e aplicações dos polímeros é crucial para o desenvolvimento de materiais cada vez mais sofisticados e soluções inovadoras em diversos campos da pesquisa e indústria. O polietileno e polipropileno são exemplos de polímeros que são amplamente utilizados na fabricação de embalagens flexíveis e rígidas devido à sua leveza, resistência e capacidade de serem moldadas de formas variadas (Rodrigues, 2018). Produtos biomédicos, como suturas e implantes, também podem ser produzidos a partir de materiais poliméricos que apresentem biocompatibilidade (Ershad-Langroudi *et al.*, 2024).

3.1.1 Poli (álcool vinílico) (PVA)

O poli (álcool vinílico) (PVA) foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pelo método indireto de polimerização do acetato de vinila formando poli (acetato de vinila) (PVAc), que é hidrolisado resultando no poli (álcool vinílico), o PVA (figura 1).

Figura 1 – Fórmula estrutural do PVA.

O PVA é um polímero hidrossolúvel, biocompatível e atóxico (Moon *et al.*, 2011). As propriedades do PVA dependem de seu grau de hidrólise (GH), que é a relação entre o percentual de hidroxilas no polímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de grupos acetila. Além disso, um aumento do GH implica em redução da solubilidade na água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas e da resistência à tração (Costa Júnior, 2008). O grau de hidrólise e a massa molar são os fatores mais importantes para a determinação das propriedades do PVA, pois a combinação deles influenciam a solubilidade, viscosidade, flexibilidade e a adesão em superfície deste polímero, entre outras propriedades. Nas Tabelas 1 e 2 foram evidenciadas, respectivamente, as propriedades do PVA e a influência do GH e da massa molar em suas características.

Tabela 1 – Propriedades gerais do PVA.

Propriedade	Descrição
Aparência	Grânulo branco ou pó
Massa específica	0,4 - 0,7 g/cm ³
Temperatura de transição vítrea	58°C (parcialmente hidrolisado) 85°C (completamente hidrolisado)
Ponto de fusão	150-190°C (parcialmente hidrolisado) 210-230°C (completamente hidrolisado)
Estabilidade térmica	Descoloração gradual em 100°C Escurece rapidamente acima de 160°C Decomposição gradual acima de 180°C

Fonte (Hodgkinson; Taylor, 2000).

Tabela 2 – Influência da massa molar e do GH nas características do PVA.

Propriedade	Aumento da massa molar	Aumento do GH
Solubilidade	Reduz a solubilidade	Reduz a solubilidade
Resistência à água	Aumenta a resistência à água	Aumenta a resistência à água
Adesão	Aumenta a resistência de aderência	Aumenta a adesão em superfícies hidrofílicas
Viscosidade	Aumento da viscosidade	Aumento da viscosidade
Resistência à tração	Aumenta a resistência à tração	Aumenta a resistência à tração
Poder de dispersão	Aumento do poder de dispersão	Reduz o poder de dispersão
Flexibilidade	Reduz a flexibilidade	Reduz a flexibilidade
Cristalinidade	Não evidenciado	Aumenta a cristalinidade

Fonte: (Hodgkinson; Taylor, 2000).

Ao longo dos anos o PVA vem sendo utilizado com filmes adesivos, embalagens de alimentos resistentes ao oxigênio e em membranas para pervaporação e dessalinização (Martinelli *et al.*, 2006) . O PVA também pode ser utilizado como revestimento de produtos farmacêuticos, com a função de manter a liberação de fármacos (Rodwell et al., 2003).

3.2 Lantanídeos

O termo terras raras inicialmente era utilizado para descrever óxidos de ocorrência natural que eram desconhecidos. Até por volta da década de 1920, elementos que não faziam parte dos lantanídeos, como óxido de tório e óxido de zircônio (ThO_2 e ZrO_2 respectivamente), também eram pertencentes a este grupo. Mas, segundo recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do Lantânio ao Lutécio e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Escândio e o Ítrio (Connelly; Damhus, 2005).

Quando possuem três elétrons a menos na última camada dos átomos os lantanídeos dão origem aos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) que possuem a configuração eletrônica geral $[\text{Xe}]4f^N$, onde N apresenta valores entre 0 e 14. A configuração eletrônica na forma trivalente é geralmente a mais encontrada devido a fatores relacionados a termodinâmica, como as energias de ionização, reticular e de ligação (Crosby, Whan e Alire, 1961). A Tabela 3 apresenta os íons Ln^{3+} e suas respectivas configurações eletrônicas:

Tabela 3 – Íons lantanídeos trivalentes e seus respectivos símbolos, números atômicos e configurações eletrônicas.

Elemento	Símbolo	Número atômico	Configuração Ln^{3+}
Lantânio	La	57	$[\text{Xe}] 4f^0$
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1$
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^2$
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^3$
Prométio	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^4$
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^5$
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^6$
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7$
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^8$
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^9$
Hólmio	Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{10}$
Érbio	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{11}$
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{12}$
Íterbio	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{13}$
Lutécio	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Os espectros de emissão dos compostos contendo íons lantanídeos apresentam bandas estreitas características, que correspondem às transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f-4f (Sastri et al., 2003). Essa particularidade resulta do efeito de blindagem proporcionado pelos elétrons das camadas $5s^2$ e $5p^6$, que protegem os orbitais 4f da influência direta do campo dos ligantes. Como consequência, a interação entre os elétrons 4f e os ligantes é relativamente fraca e de natureza predominantemente eletrostática, com caráter não direcional. Essas características eletrônicas, associadas aos grandes raios iônicos típicos dos lantanídeos, favorecem significativamente a formação de complexos com números de coordenação elevados. Lantanídeos que emitem radiação na região do Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR) e no visível podem ser aplicados em sistemas a laser, ensaios imunológicos, telecomunicações e em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) (Martins; Isolani, 2005).

3.2.1 Európio

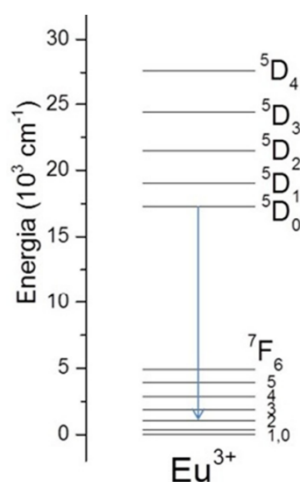
No ano de 1890 o químico francês Boisbaudran obteve poucas frações concentradas de samário e gadolínio que apresentavam linhas espectrais que não os representavam. Posteriormente foi evidenciado que essas linhas pertenciam ao elemento európio. No entanto a

descoberta do európio é geralmente creditada ao químico francês Demarcay, que foi o responsável por separar o elemento em forma razoavelmente pura em 1901 (Haynes, 2014).

O átomo do európio possui a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, e na forma trivalente seu íon Eu^{3+} apresenta a configuração dada por $[\text{Xe}] 4f^6$. Devido a estabilidade proporcionada pela configuração trivalente é possível realizar a coordenação do íon com 3 ligantes (podendo chegar até 12) (Sastri *et al.*, 2003). Seus estados excitados são: $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$, e $^5\text{D}_4$ nos quais se observa a luminescência na região do vermelho devido a transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ (Samelson *et al.*, 1964).

O íon Eu^{3+} se destaca por possuir uma alta afinidade eletrônica por conta de sua configuração $4f^6$; quando excitado por radiação ultravioleta para o nível $^5\text{L}_6$ (~394 nm), decai não radiativamente até o nível $^5\text{D}_0$ e, em seguida, emite radiações na região do visível na cor vermelha referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Figura 2), às quais são atribuídas às transições intraconfiguracionais: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (~580nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (~585nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~615nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (~650nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (~695nm) (Silva *et al.*, 2019). Entre as aplicações, complexos de európio são usados em displays e iluminação de estado sólido devido à sua alta eficiência de luminescência e pureza de cor, e também revestimentos de TiO_2 são dopados com európio onde passam a apresentar luminescência sensível ao calor (Wang *et al.*, 2024; Xu *et al.*, 2015).

Figura 2 – Diagrama de energia do európio.



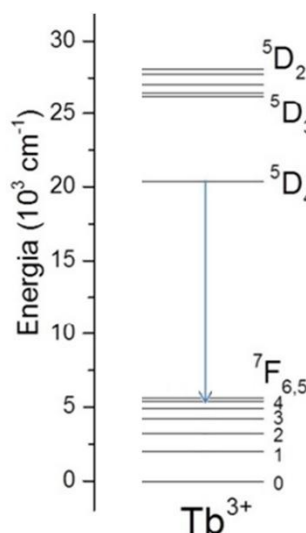
3.2.2 Térbio

Descoberto por Mosander em 1843, o térbio é um elemento pertencente ao grupo de elementos lantanídeos que geralmente é encontrado em minerais como a cerita e a gadolinita, entre outros. Comercialmente, é recuperado da monazita, onde está presente em uma proporção de 0,03%, bem como do xenótimo e do euxenita, um óxido complexo que contém 1% ou mais

de térbio. De forma análoga a outros elementos terras raras, a produção do térbio pode ser realizada pela redução do seu cloreto ou fluoreto, e impurezas como cálcio e tântalo podem ser removidas pelo processo de refusão a vácuo (Chen *et al.*, 2023).

A configuração eletrônica do átomo de térbio é dada por $[\text{Xe}] 4f^8 5d^1 6s^2$, e assim como nos demais lantanídeos, seus elétrons da subcamada 4f apresentam momento magnético. Na forma de íon Tb^{3+} , é relatado na literatura que sua emissão mais intensa é na faixa de 550nm correspondente a coloração verde referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Figura 3), além disso o íon apresenta as configurações intraconfiguracionais: $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (489 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (585 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (621 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (646 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (667 nm), e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (679 nm) (Assunção *et al.*, 2023).

Figura 3 - Diagrama de energia do térbio.



O óxido de térbio é utilizado como modificador em vidros de borato de sódio para melhorar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos. A incorporação de térbio em matrizes de vidro resulta em propriedades ópticas únicas, como bandas de excitação amplas, que são valiosas para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos avançados (Basha *et al.*, 2024). Complexos de térbio exibem propriedades fotoluminescentes notáveis, com emissões intensas que são exploradas em dispositivos de exibição e sondas de imagem. A capacidade de ajustar a emissão de luz torna esses complexos adequados para aplicações em bioimagem e dispositivos de visualização (Hooda *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).

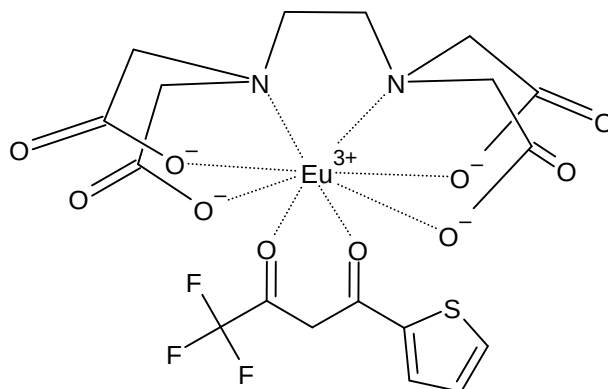
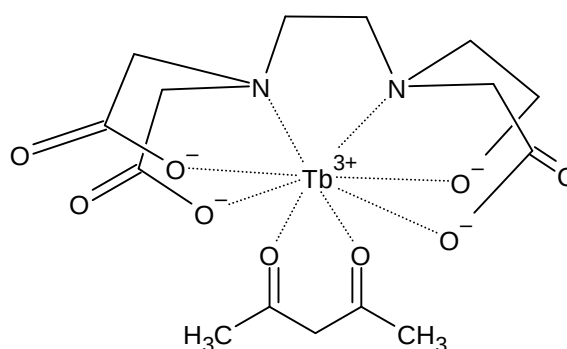
3.2.3 Complexos

Partindo do Conceito de Pearson, os íon trivalentes são definidos como ácidos duros, e como resultado a coordenação ocorrerá de forma mais favorável com bases duras principalmente aquelas que possuem em sua estrutura oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (Villagra *et al.*, 2021)

Os compostos de coordenação mais estudados e aplicados na área de luminescência de lantanídeos são os que utilizam as beta-dicetonas como ligantes. A popularidade dessa classe de ligantes é justificável pela disponibilidade comercial e pela facilidade de síntese, além da ampla possibilidade de aplicação dos compostos de coordenação correspondentes como compostos ativos de lasers, reagentes de deslocamento de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) e ainda como materiais emissores na construção de dispositivos eletroluminescentes.

Compostos de coordenação contendo beta-dicetonas são amplamente utilizados em pesquisas e três tipos são comumente encontrados: complexos bis om a fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_2]^+$; os complexos tris, apresentando três beta-dicetonas coordenadas com compostos de forma $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3]$; tetrakis, com quatro beta-dicetonas e um contra-íon, formando compostos $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_4]^-$ (Romanowski; Mangrich, 2001).

Quando um íon lantanídeo é excitado de forma direta a luminescência observada é de baixa eficiência, isso se deve ao fato de os íons lantanídeos possuírem uma baixa absortividade molar. No entanto, o complexo Eu(EDTA) pode se coordenar com a betadiketona TTA (Figura 2), que é capaz de absorver a luz e transferir a energia para o íon lantanídeo que por sua vez emite luminescência. De forma análoga esse efeito é observado no complexo Tb(EDTA) coordenado com a betadiketona ACAC (Figura 3). Esse processo de transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central é comumente conhecido por "efeito antena", onde a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado (Martins; Isolani, 2005).

Figura 4 – Estrutura do complexo Eu(EDTA)(TTA).**Figura 5** – Estrutura do complexo Tb(EDTA)(ACAC).

3.3 Compósitos formados por polímeros e complexos

O estudo de polímeros dopados com lantanídeos para obtenção de compósitos tem crescido no ramo da fotônica devido ao potencial que esses materiais apresentam para aplicações em lasers e sensores, por se tratarem de materiais formados pela união de diferentes elementos, sendo os polímeros e os lantanídeos. Também são candidatos ideais para serem usados como matriz para complexos de lantanídeos devido a vários recursos atraentes, incluindo resistência mecânica, flexibilidade, facilidade de processamento e custo controlável (Gibelli *et al.*, 2013). Para obter materiais altamente luminescentes, uma distribuição homogênea do complexo luminescente na matriz é altamente desejável. A boa dispersão de ambos os componentes leva a uma maior transparência do material híbrido e a uma região interfacial maior entre o complexo disperso e o polímero da matriz, o que melhoraria a eficiência da excitação.

A luminescência desses materiais origina-se das propriedades eletrônicas dos íons que os constituem, pois, a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^N$ contém as subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ com maior extensão radial em relação aos orbitais $4f$. Portanto os elétrons do orbital $4f$ passam a ser blindados de interações fortes com o campo ligante e com pouca sensibilidade em relação as

mudanças do ambiente químico. Com isso, íons Ln^{3+} possuem propriedades espectroscópicas com grande caráter atômico, onde os espectros de absorção e emissão dos compostos que apresentam os íons lantanídeos em sua estrutura tem como característica bandas extremamente finas e definidas que são associadas às transições intraconfiguracionais $4f^N$ (Judd, 1962).

No entanto, as transições nos orbitais f-f são proibidas pela regra de Laporte, resultando em uma baixa absortividade. Desta forma, íons trivalentes coordenados a beta dicetonas vem sendo alvo de pesquisas devido à grande eficiência de transferência de energia do ligante ao íon complexo resultando em resultados promissores para o desenvolvimento de materiais dessa classe (Silva *et al.*, 2021).

Compósitos luminescentes formados pelo PVA e complexos contendo o íon Tb^{3+} são encontrados na literatura para ser utilizados como potenciais materiais ópticos (Lorenzo, Di *et al.*, 2016). Aplicações de complexos formados pelo íon európio em nanofibras de PVA como sensores de gases poluentes também são reportados na literatura (Li *et al.*, 2019). Além dessas aplicações, soluções aquosas de PVA dopadas com os complexos contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são estudados para detecção de resíduos de explosivos nitroaromáticos (NO_2^-) que por sua vez ocasionam o fenômeno conhecido como *quenching*, que reduz a luminescência do material (Sahoo *et al.*, 2017).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

O PVA (87-89% hidrolisado) foi adquirido da Aldrich Chemistry. Os complexos $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{TTA})$ e $\text{Tb}(\text{EDTA})(\text{ACAC})$ foram preparados de acordo com o trabalho realizado por Silva e colaboradores (Silva *et al.*, 2019). A água deionizada foi obtida a partir de um sistema Millipore-Q.

4.2 Preparação dos filmes

A solução de PVA 2% (m/v) foi preparada dissolvendo 0,8 g do polímero em 40 mL de água deionizada sob agitação magnética e aquecimento a cerca de 70 °C por 1 hora para completa solubilização. Os complexos $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{TTA})$ e $\text{Tb}(\text{EDTA})(\text{ACAC})$ (Figura 4) foram adicionados à solução de PVA nas porcentagens de 1; 3; 5; 10 e 15% (em relação à massa do polímero) e mantidos sob agitação durante 15min. Os filmes poliméricos foram obtidos através

do método da evaporação do solvente (*casting*) à temperatura ambiente em placas de teflon (Figura 5) por dois dias, onde já era possível observar a cor característica dos íons sob luz UV (Figura 6).

Figura 6 – Complexos Eu(EDTA)(TTA) e Tb(EDTA(ACAC) sob luz UV.



Figura 7 – Processo esquematizado da produção dos filmes poliméricos contendo íons lantanídeos.

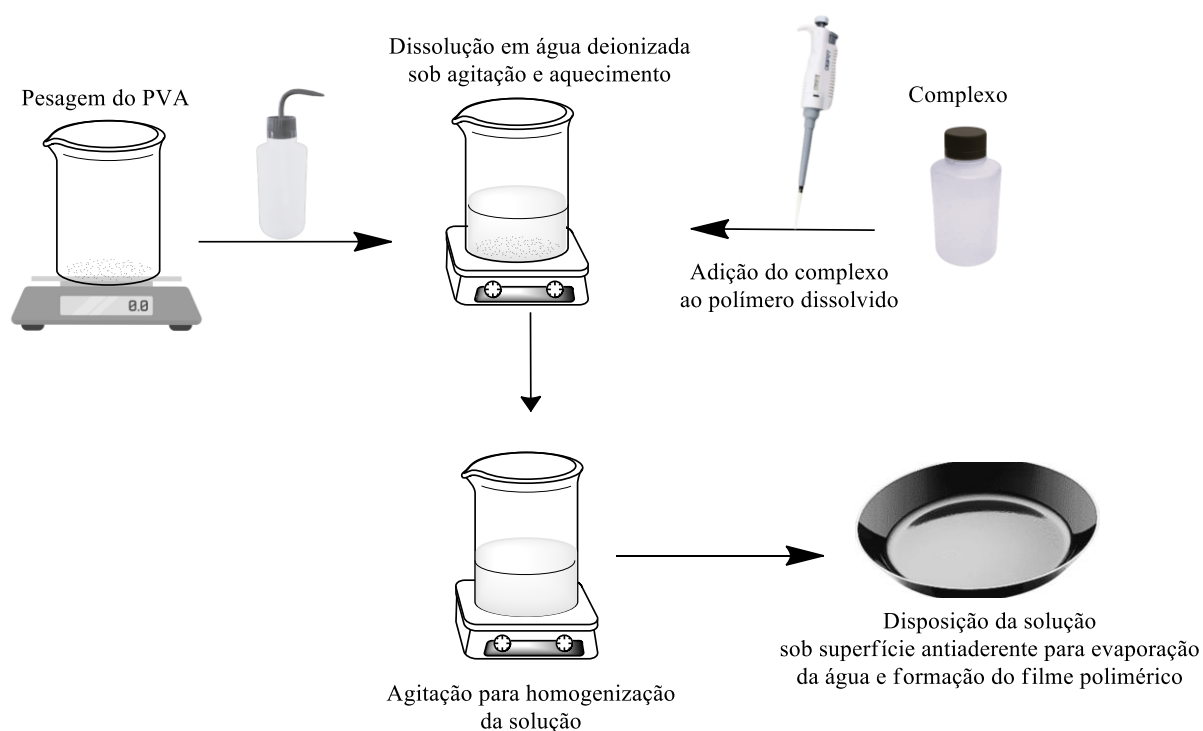
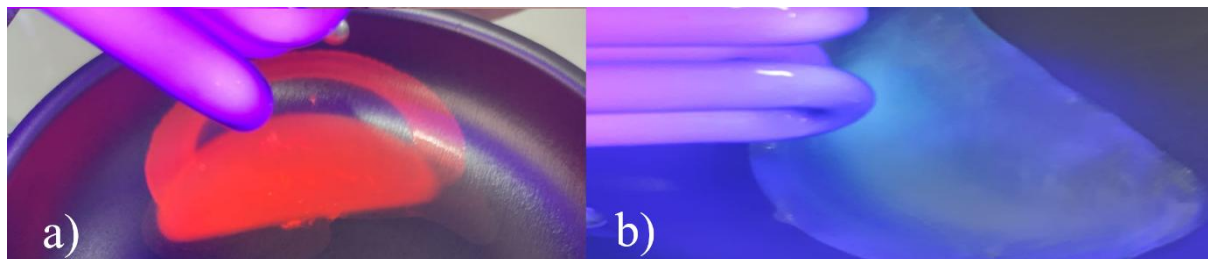


Figura 8 - Filmes formados por PVA e complexos de Eu^+ (a) e Tb^+ (b) dispostos em superfície antiaderente sob luz UV.



4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes (0,25 %) formados pelo PVA contendo os complexos luminescentes $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{TTA})$ e $\text{Tb}(\text{EDTA})(\text{ACAC})$ foram analisados em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier FTIR Shimadzu, modelo IR-Prestige-21, pertencente ao Laboratório de Síntese Orgânica Medicinal (LASOM) do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Os filmes foram previamente secos em dessecador a vácuo e recortados de modo a serem posicionados no equipamento.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos filmes contendo os materiais luminescentes foi obtida em um analisador termogravimétrico DTG-60H, da Shimadzu, disponível no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba. Cerca de 7 mg de filme foram analisados na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando atmosfera de nitrogênio e fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

4.5 Caracterização óptica

Os espectros de fotoluminescência dos filmes que continham os materiais luminescentes foram obtidos por meio do espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon (Fluorolog 3), que pertencente ao Laboratório Espectroscopia Molecular do Departamento de Química, equipado com uma fotomultiplicadora R928P e uma fonte de excitação usando uma lâmpada de xenônio

de 450 W. As medições foram executadas em um intervalo de temperatura de 4 a 300 K, empregando um criostato de hélio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

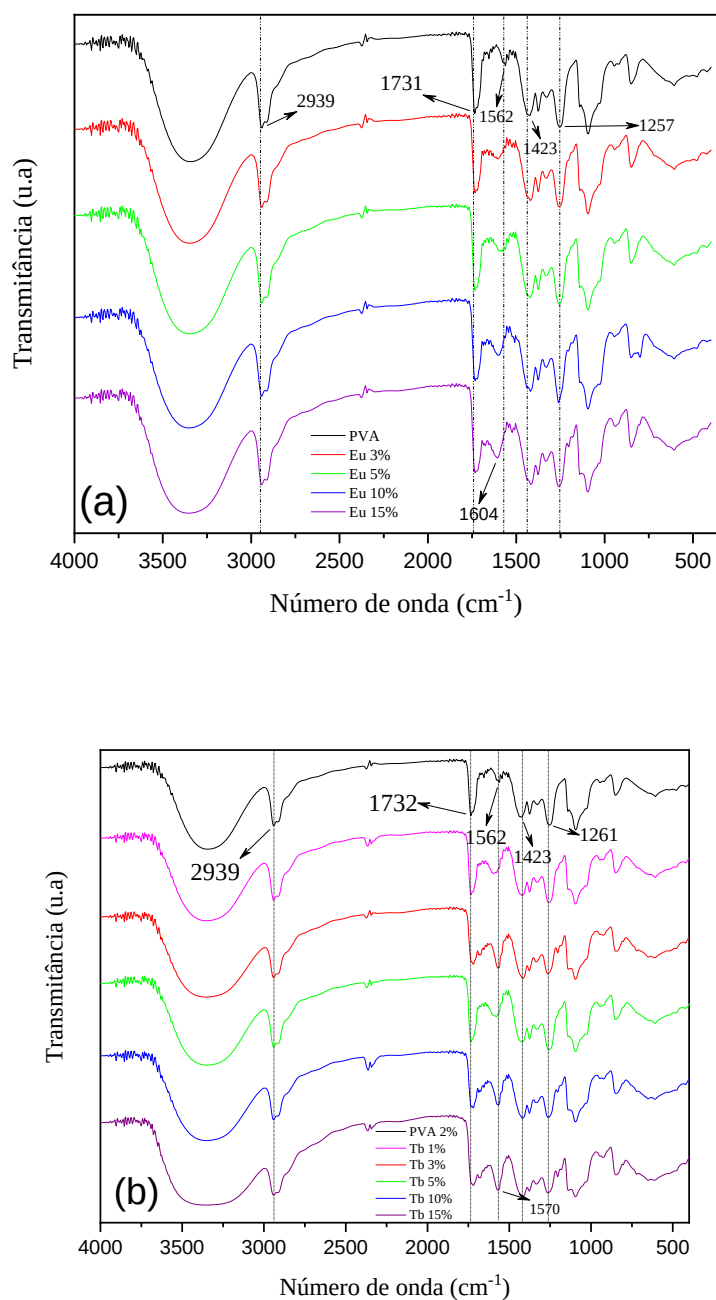
5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos para o filme de PVA e para os compósitos formados entre Eu(EDTA)(TTA)-PVA e Tb(EDTA(ACAC)-PVA foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e estão apresentados nas Figuras 7a e 7b, respectivamente. Para simplificar, as fórmulas destes compósitos são abreviadas para Eu-PVA e Tb-PVA. Esta análise não foi realizada para o filme formado por Eu-PVA contendo 1% de európio devido a espessura inadequada do material.

Nos espectros de infravermelho obtidos para os filmes de PVA puro foram observadas bandas características do polímero em 1721 e 1261 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento C=O e C-O-C de grupos acetatos remanescentes do processo de hidrólise do poli (acetato de vinila) (Mansur *et al.*, 2008). Bandas em 1562 e 1423 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações de grupos O-H. A faixa que corresponde a 3600-3000 cm^{-1} está relacionada às interações na forma de ligação de hidrogênio e água adsorvida aos filmes. Os espectros dos compósitos Eu-PVA e Tb-PVA apresentaram picos em torno de 1560-1610 cm^{-1} que são ausentes no filme de PVA puro e se referem ao estiramento das betadicetonas presentes na estrutura dos complexos (Slabzhennikov *et al.*, 2006).

No entanto, a banda que corresponde a região de 862-818 cm^{-1} foi ligeiramente alterada a medida que a concentração dos complexos aumentou, e de forma similar o pico em 1735 cm^{-1} também se intensificou com o aumento da concentração, indicando a presença de alterações na estrutura polimérica como também já foi registrado na literatura (Coban *et al.*, 2023).

Figura 9 – Espectros no infravermelho dos filmes de Eu-PVA (a) e de Tb-PVA (b).



5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para a análise termogravimétrica foram selecionados os filmes contendo complexos nas concentrações de 3% e 15% com a finalidade de averiguar se haveria uma disparidade notável em relação à estabilidade térmica dos mesmos. Desta forma, foram realizadas análises

termogravimétricas dos filmes de PVA, Eu(15%)-PVA, Eu(3%)-PVA, Tb(15%)-PVA e Tb(3%)-PVA (Tabela 4 e Figuras 8a e 8b). A perda de massa observada no primeiro estágio de degradação está relacionada à remoção de moléculas de água adsorvidas na matriz polimérica. As temperaturas de máxima velocidade de degradação (T_M) referentes a esse evento ficaram na faixa de 70-95 °C, com perda de massa (%PM) entre 5,7-9,5 %.

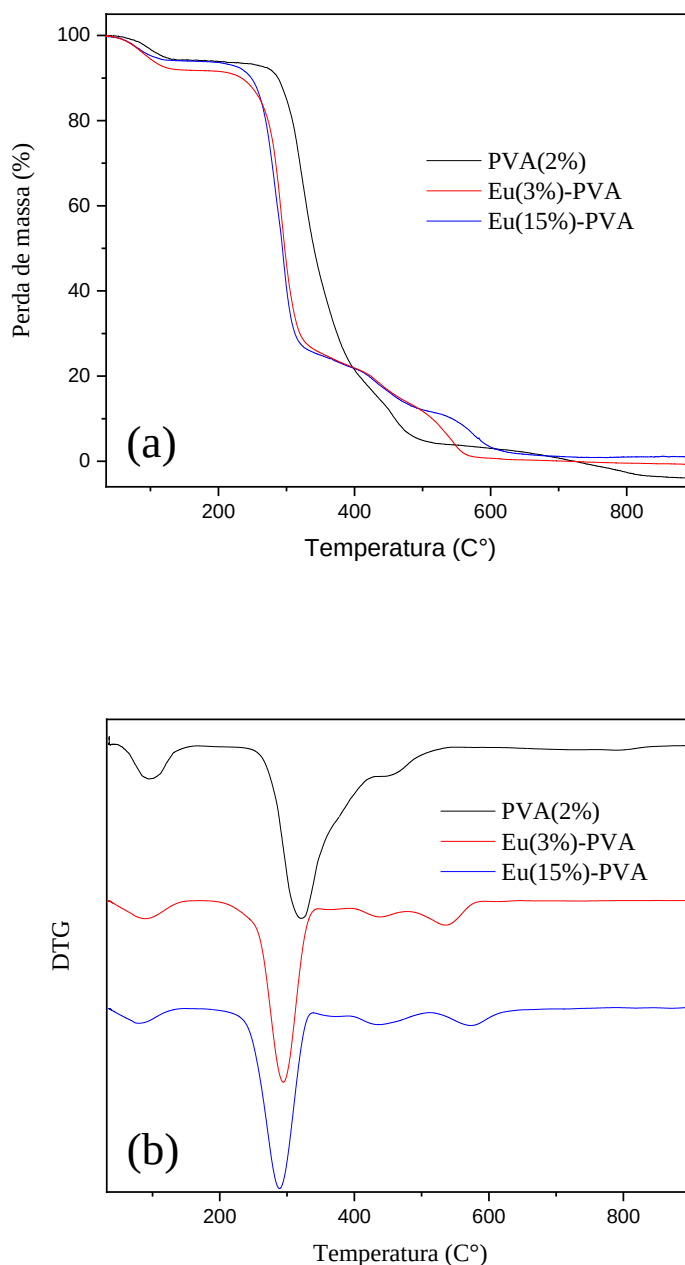
Tabela 4 – Dados das análises de TGA para os filmes. T_M = máxima velocidade de degradação; % PM = perda de massa.

Filmes	1° estágio		2° estágio		3° estágio		4° estágio		5° estágio		Resíduo (%) a 900°C
	T_M	%PM	T_M	% PM	T_M	% PM	T_M	% PM	T_M	% PM	
PVA	95	5,7	320	78,4	449	12,0					
Eu(3%)	89	7,4	294	54,9	438	15,8	536	14,4			
Eu(15%)	79	6,0	289	68,3	372	3,4	436	10,6	573	10,2	1,15
Tb(3%)	82	8,6	301	53,0	439	15,5	548	12,1			
Tb(15%)	70	9,5	294	55,0	369	4,3	434	9,8	576	14,7	3,44

O segundo estágio de degradação do PVA (T_M 320 °C e 78,4% de perda de massa) está relacionado ao processo de pirólise, com a eliminação de cadeias laterais da matriz de PVA, como a ligação C-O. O terceiro evento de degradação do polímero ocorreu a T_M 449 °C (12,0% de perda de massa) e está relacionado à degradação de produtos formados durante o segundo estágio e à clivagem da espinha dorsal do polímero (ligações C-C), levando à carbonização (Jr., 2006).

O compósito Eu(15%)-PVA apresentou, no segundo estágio de degradação, T_M = 289 °C (68,3% de perda de massa), no terceiro estágio de degradação, T_M = 372 °C (3,4% de perda de massa), no quarto estágio, T_M = 436 °C (10,6% de perda de massa) e no quinto estágio, T_M = 573 °C (10,2% de perda de massa). O compósito Eu(3%)-PVA apresentou, no segundo estágio de degradação, T_M = 294 °C (54,9% de perda de massa), no terceiro estágio de degradação, T_M = 438 °C (15,8% de perda de massa), no quarto estágio, T_M = 536 °C (14,4% de perda de massa).

Figura 10 – Curvas termogravimétricas (a) dos filmes de Eu-PVA e suas respectivas curvas derivadas (b).



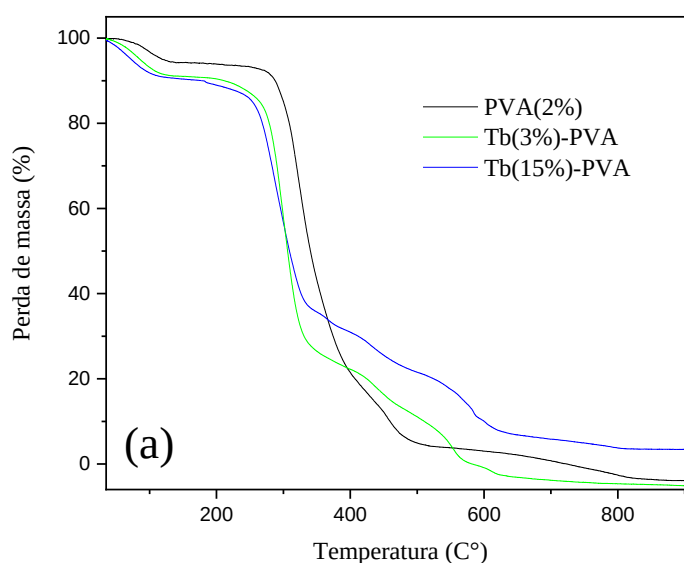
O compósito Tb(15%)-PVA apresentou, no segundo estágio de degradação, $T_M = 294$ °C (55,0% de perda de massa), no terceiro estágio de degradação, $T_M = 369$ °C (4,3% de perda de massa), no quarto estágio, $T_M = 434$ °C (9,8% de perda de massa) e no quinto estágio, $T_M = 576$ °C (14,7% de perda de massa). O compósito Tb(3%)-PVA apresentou, no segundo estágio de degradação, $T_M = 301$ °C (53,0% de perda de massa), no terceiro estágio de degradação, $T_M = 438,93$ °C (15,5% de perda de massa), no quarto estágio, $T_M = 548$ °C (12,1% de perda de

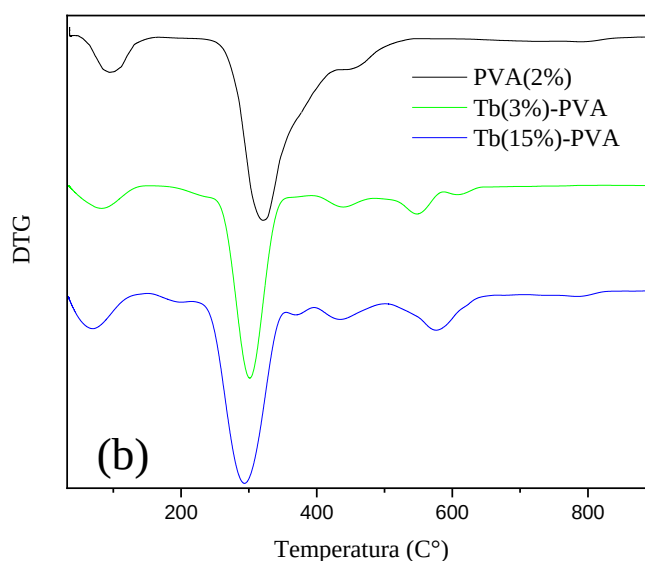
massa).

Os resultados mostraram que o filme formado pelo PVA puro foi o mais estável termodinamicamente pois apresentou T_M mais elevada no segundo estágio de degradação. Os filmes contendo os complexos sofreram perturbações na estabilidade térmica em relação ao PVA puro. O resíduo obtido pela degradação térmica dos materiais a 900°C foi inferior a 4% (Tabela 4).

Em estudos sobre compósitos de PVA com diferentes materiais, também foi relatado a ocorrência de até quatro estágios de degradação térmica atribuído à oxidação de carbono residual (Remiš *et al.*, 2021). As perturbações observadas também são relatadas em estudos semelhantes envolvendo outros compósitos e íons metálicos em matrizes poliméricas de PVA (Mota, Silva, da e Menezes, de, 2018). De acordo com a literatura, o produto residual final dos íons európio e térbio podem ser decompostos em seus respectivos óxidos, Eu_2O_3 e Tb_4O_7 (Teixeira *et al.*, 2016).

Figura 11 – Curvas termogravimétricas (a) dos filmes de Tb-PVA e suas respectivas curvas derivadas (b).





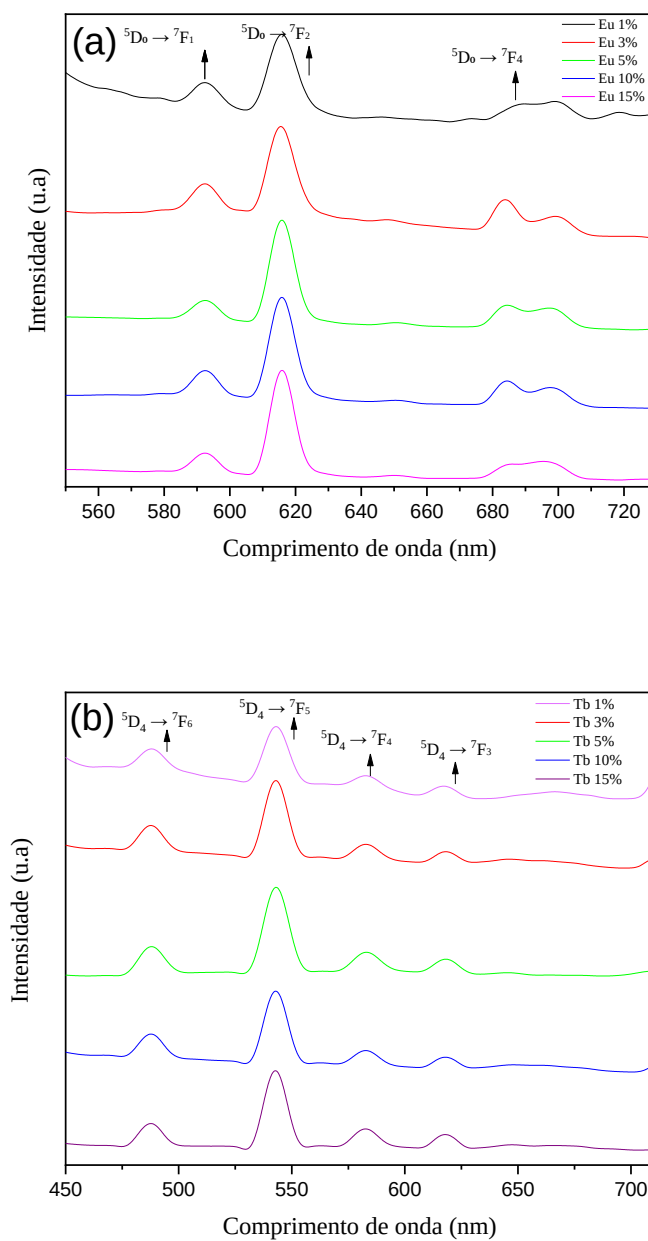
5.3 Caracterização óptica

Nos espectros de emissão obtidos através de análises de luminescência dos filmes formados por Eu-PVA (Figura 10a), foram observados picos em 591, 615, 682, 697 e 715 nm referentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do Eu^{3+} , onde a emissão em 615 nm é responsável pela coloração vermelha observada, devido a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Silva *et al.*, 2019). Esses picos aumentaram de intensidade à medida que a concentração do Eu aumentou no filme.

Em relação aos filmes Tb-PVA (Figura 10b), foram observados picos de emissão em 485, 542, 582 e 618 nm referente às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ típicas do Tb^{3+} , e para o térbio a emissão em 615 nm é responsável pela coloração verde (Silva *et al.*, 2019). Também foi observada uma relação entre a intensidade do pico com a concentração de Tb na amostra.

Com isso é possível observar uma relação de linearidade entre a concentração dos complexos e a intensidade dos picos de emissão dos filmes Eu-PVA e Tb-PVA, evidenciando que não ocorre decréscimo da luminescência ao aplicar os complexos na matriz polimérica, sugerindo que o PVA atua de forma eficaz ao evitar interações íon-íon prejudiciais, favorecendo a dispersão dos íons no material e preservando a eficiência da luminescência (Kumar *et al.*, 2017).

Figura 12 – Espectros de emissão dos filmes de Eu-PVA (a) e Tb-PVA (b) em função da concentração de complexo.



6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos nas análises de infravermelho revelaram possíveis interações entre os polímeros e os complexos, como também um possível deslocamento gradual com o aumento das concentrações. As análises de termogravimetria permitiram compreender a degradação térmica dos filmes, com variações nas temperaturas de máxima velocidade de degradação (T_M) relacionadas às diferentes concentrações dos complexos, sendo o filme de PVA o mais estável termicamente. Por meio das análises de luminescência foi observado um aumento na intensidade dos picos característicos do Eu^{3+} e Tb^{3+} , que são relacionados às transições intraconfiguracionais dos metais, com o aumento da concentração dos materiais luminescentes nos filmes. No entanto, não foi possível realizar a aplicação dos materiais desenvolvidos devido à dificuldade de reticulá-los para reduzir a solubilidade em água. Em suma, os resultados alcançados forneceram uma base sólida para o desenvolvimento, compreensão dos filmes poliméricos-luminescentes e como perspectiva futura a realização de testes em amostras de resíduos de explosão.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, F. P. *et al.* Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminetetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 538–546, 1 fev. 2016.
- ALVES, R. *et al.* Eco-friendly luminescent hybrid materials based on EuIII and LiI co-doped chitosan. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2590–2597, 1 dez. 2015.
- ASSUNÇÃO, I. P. *et al.* Luminescent Analysis of Eu³⁺ and Tb³⁺/Flufenamate Complexes Doped in PMMA Polymer: Unexpected Terbium Green Emission under Sunlight Exposure. **ACS Applied Optical Materials**, v. 1, n. 1, p. 354–366, 27 jan. 2023.
- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions - PhysRev.127.750. **Physical Review**, v. 127, p. 750–761, 1962.
- BASHA, B. *et al.* Terbium(III) oxide as rare earth metal modifier in PbO/Bi₂O₃ sodium borate glasses for highly efficient optoelectronic devices: Synthesis, characterization, and applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 12, p. 21638–21644, 15 jun. 2024.
- CHEN, J. *et al.* On characterization of physical properties for terbium (IV) oxide system via curve fitting models. **Journal of Molecular Structure**, v. 1287, 5 set. 2023.
- COBAN, M. B. *et al.* Structural, Thermal, Optical and Antibacterial Properties of Co-doped (Dy³⁺/Eu³⁺): PEG + PVA Novel Transparent Hybrid Films. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 33, n. 9, p. 2924–2942, 1 set. 2023.
- CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.
- ERSHAD-LANGROUDI, A. *et al.* **Polymers for implantable devices** **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, 25 set. 2024.
- COSTA, EZEQUIEL DE SOUZA COSTA JÚNIOR. **Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial**. 2008. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- SILVA, FELIPE RODRIGUES DA *et al.* O uso de materiais luminescentes em células solares. **Brazilian Journal Development**, p. 86562–86578, 2021.
- FERREIRA, J. A.; MARIA, A.; SANTOS, M. Complexo Luminescente de Têrbio Aplicado à sistemas de Anti falsificação de Superfícies Luminescent of Terbium Complex Applied to Anti Surface Counterfeiting Systems Edielen França dos Santos 2. **ENGEVISTA**, v. 21, n.2, p. 318–328, 2019.

FRANCISCO, L. H. C. *et al.* Development of highly luminescent PMMA films doped with Eu³⁺- β -diketonate coordinated on ancillary ligand. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 18, p. 16922–16931, 1 set. 2019.

GHAZY, A.; LASTUSAARI, M.; KARPPINEN, M. White-light emitting multi-lanthanide terephthalate thin films by atomic/molecular layer deposition. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 11, n. 16, p. 5331–5336, 29 mar. 2023.

GIBELLI, E. B. *et al.* Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu³⁺- β -diketonate crown ether complex. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 154–159, 19 ago. 2013.

HOODA, P. *et al.* Designing of emerald terbium (III) ions with β -ketocarboxylic acid and heterocyclic ancillary ligands for biological and optoelectronic applications. **Luminescence**, v. 36, n. 7, p. 1658–1670, 1 nov. 2021.

KUMAR, K. N. *et al.* Energy transfer (In³⁺ $\rightarrow$ Eu³⁺) based Polyvinyl Alcohol polymer composites for bright red luminescence. **Optical Materials**, v. 70, p. 41–49, 1 ago. 2017.

LI, X. *et al.* New lanthanide ternary complex system in electrospun nanofibers: Assembly, physico-chemical property and sensor application. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 67–73, 15 fev. 2019.

LIMA FORSTER, P. **Desenvolvimento de sistemas híbridos luminescentes polímero: európio (III) com estabilidade térmica e fotoluminescente**. 2015. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.

LORENZO, M. L. DI *et al.* Down shifting in poly(vinyl alcohol) gels doped with terbium complex. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 477, p. 34–39, 2016.

MANSUR, H. S. *et al.* FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 539–548, 1 maio 2008.

MARTINELLI, A. *et al.* Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26- 32 SPEC. ISS., p. 2431–2435, 31 out. 2006.

MOON, Y.-E. *et al.* Effect of graphite oxide on photodegradation behavior of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composite hydrogels. **Carbon letters**, v. 12, n. 3, p. 138–142, 30 set. 2011.

MOTA, R. C. DE A. G.; SILVA, E. O. DA; MENEZES, L. R. DE. Effect of the Addition of Metal Oxide Nanoparticles on the Physical, Chemical and Thermal Properties of PVA Based Nanocomposites. **Materials Sciences and Applications**, v. 09, n. 05, p. 473–488, 2018.

NEIL G. CONNELLY; TURE DAMHUS. **Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

NIGEL HODGKINSON; MICHAEL TAYLOR. Thermoplastic Poly (Vinyl Alcohol) (PVOH). v. 8, p. 24–25, 2000.

PLANELLIS, M. *et al.* Luminescent polymer films from simple processing of coronene and europium precursors in water. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 19, p. 3095–3100, 2014.

REMIŠ, T. *et al.* Study on structure, thermal behavior and viscoelastic properties of nanodiamond-reinforced poly (Vinyl alcohol) nanocomposites. **Polymers**, v. 13, n. 9, 1 maio 2021.

RODWELL, D. E. *et al.* **Effects of polyvinyl alcohol administered in the diet to rats on fertility, early embryonic development, growth and development** Food and Chemical Toxicology. **Anais...**Elsevier Ltd, 1 maio 2003.

ROMANOWSKI, S.; MANGRICH, A. S. Síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de cobre (ii) com ligantes não-simétricos n,o-doadores: contribuições para o sítio ativo da galactose oxidase. **Química Nova**, v. 24, p. 592–598, 2001.

SAHOO, J. *et al.* Selective and sensitive detection of picric acid in aqueous, sol-gel and solid support media by Ln(III) probes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 250, p. 215–223, 2017.

SAMELSON, H. *et al.* Laser phenomena in europium chelates. I. Spectroscopic properties of europium benzoylacetate. **The Journal of Chemical Physics**, v. 40, n. 9, p. 2547–2553, 1964.

SESBASTIÃO V. CANEVAROLO JR. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.

SILVA, H. R. M. *et al.* Investigation on the formation of highly luminescent β -diketone-Ln(III)-EDTA water-soluble complexes. **Journal of Luminescence**, v. 207, p. 182–187, 1 mar. 2019.

SILVIO MANRICH. **Processamento de termoplásticos**. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2005.

SLABZHENNIKOV, S. N.; RYABCHENKO, O. B.; KUARTON, L. A. Interpretation of the IR spectra of aluminum, gallium, and indium tris(acetylacetonates). **Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya**, v. 32, n. 8, p. 545–551, ago. 2006.

SONG, D. *et al.* A terbium-based coordination polymer for sensitive ratiometric fluorescence detection of lamotrigine. **Journal of Luminescence**, v. 251, 1 nov. 2022.

TAYNARA TATIANE RODRIGUES. **Polímeros nas indústrias de embalagens**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

TEIXEIRA, J. A. *et al.* Synthesis, thermoanalytical, spectroscopic study and pyrolysis of solid rare earth complexes (Eu, Gd, Tb and Dy) with p-aminobenzoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 267–274, 1 set. 2016.

TEREZA S. MARTINS; PAULO CELSO ISOLANI. TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS. **Química Nova**, v. 28, p. 111–117, 2005.

VILLAGRA, D. *et al.* Effect of terbium(III) species on the structure and physical properties of polyurethane (TPU). **Polymer**, v. 233, 26 out. 2021.

VINNY R. SASTRI *et al.* **Modern aspects of rare earths and their complexes**. Amsterdam: Elsevier, 2003.

W. M. HAYNES. **Handbook of Chemistry and Physics**. Nova Iorque: Taylor & Francis Ltd, 2014. v. 95.

WANG, C. *et al.* Emission-tunable probes using terbium(III)-doped self-activated luminescent hydroxyapatite for in vitro bioimaging. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 581, p. 21–30, 1 jan. 2021

WANG, Z. *et al.* Plasma-Generated Luminescent Coatings: Innovations in Thermal Sensitivity and Corrosion Resistance. **Advanced Materials Technologies**, 5 fev. 2024.

XU, H. *et al.* **Electroluminescence from europium(III) complexes** **Coordination Chemistry Reviews** Elsevier B.V., 5 jun. 2015.