

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

TAISSA TAVARES DE DEUS

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPLEXOS DE Eu^{3+} EM ESPUMA DE
POLIURETANO COM POTENCIAL USO COMO MARCADOR LUMINESCENTE
ANTI-FALSIFICAÇÃO**

CURITIBA

2025

TAISSA TAVARES DE DEUS

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPLEXOS DE Eu^{3+} EM ESPUMA DE
POLIURETANO COM POTENCIAL USO COMO MARCADOR LUMINESCENTE
ANTI-FALSIFICAÇÃO**

**Study of The Stability of Eu^{3+} Complexes In Polyurethane Foam With Potential
Use as an Anti-Counterfeiting Luminescent Marker**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica, do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Renata Danielle Adati

Coorientadora: Juliana Regina Kloss

CURITIBA

2025



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TAISSA TAVARES DE DEUS

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE COMPLEXOS DE EU₃₊ EM ESPUMA DE POLIURETANO COM POTENCIAL USO COMO MARCADOR LUMINESCENTE ANTI-FALSIFICAÇÃO

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Inorgânica.

Data de aprovação: 26 de Setembro de 2025

Dra. Renata Danielle Adati, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Juliana Regina Kloss, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Marcio Peres De Araujo, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dr. Reinaldo Yoshio Morita, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/09/2025.

"A glória de Deus é encobrir as coisas,
mas a glória dos reis é investigá-las."

Provérbios 25:2

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores que contribuíram para a minha formação, em especial à professora Renata Danielle Adati, por toda a paciência, calma e profissionalismo, tendo me orientado desde a graduação, em meu Trabalho de Conclusão de Curso, e também nesta dissertação. Sou imensamente grata pela oportunidade que me foi dada por meio de sua vida e dedicação. Deixo também um agradecimento especial à professora Juliana Regina Kloss, coorientadora deste trabalho, por seu vasto conhecimento, praticidade e postura admirável. Ao longo do desenvolvimento desta dissertação, oportunizou-me a participação em meu primeiro congresso científico, momento de extrema importância para minha trajetória acadêmica e profissional. Sua contribuição foi essencial para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço ao meu marido, Kelvem Henrique, sem o qual este trabalho não teria sido possível. Através de nosso casamento, aprendi o verdadeiro significado de unidade, pois o sonho de um se torna o sonho do outro. Seus cuidados, apoio e sacrifícios foram fundamentais para a concretização desta etapa da minha vida. Estendo meus agradecimentos à minha família, em especial à minha mãe, por ser a química mais habilidosa que conheço, e à minha irmã, pela constante companhia ao longo desses anos.

Agradeço ainda aos colegas e amigos da vida acadêmica. Em especial, à Pollyana, amiga que esteve comigo desde a graduação e que levarei para toda a vida. Você foi essencial nesta caminhada. Com certeza, todos merecem ter e ser uma amiga como você. Registro também minha gratidão à Tatiane e Cláudio, as mentes mais brilhantes que conheço, amigos de família que me viram nascer e que me incentivaram desde os primeiros anos da vida acadêmica e a me desenvolver como professora. Foi um privilégio ter trilhado o mestrado ao seu lado, Tati.

Agradeço a Deus, por todas as oportunidades que me foram concedidas. Sem Ele, nada do que foi descrito anteriormente teria sido possível, desde as pessoas que cruzaram o meu caminho até as conquistas pessoais e profissionais. A Ele, toda a honra.

RESUMO

Complexos a base de lantanídeos, desempenham papel importante como marcadores luminescentes. A interação complexo luminescente/ polímero contribui para ampla aplicação na criptografia de informações e na anti-falsificação, protegendo a segurança e a privacidade da propriedade de diferentes produtos como medicamentos, documentos oficiais e produtos eletrônicos. No entanto, marcadores com baixa estabilidade óptica limitam suas perspectivas de aplicação, sendo necessário a busca por materiais quimicamente estáveis e tolerantes a exposição UV. O presente estudo teve como objetivo sintetizar, caracterizar e investigar a estabilidade da emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em espumas de poliuretano, explorando a possibilidade de aplicação desse sistema em processos antifalsificação. Ambos os complexos foram sintetizados com proporção molar de 1:3 de Eu^{3+} e ligantes bmdm (1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) ou tta (2-tenoiltrifluoroacetona) e inseridos na matriz polimérica durante a polimerização nas proporções 1, 3 e 5 % m/m. Posteriormente, os compostos foram caracterizados por técnicas como espectroscopia no ultravioleta evidenciando que a intensidade das bandas aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração do complexo nas espumas. A presença do complexo na espuma foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho, enquanto a emissão na região visível foi avaliada por espectroscopia de fotoluminescência revelando que todas as transições presentes nos complexos puros foram mantidas, uma vez que os picos permaneceram nas mesmas posições, sem alargamento das bandas. Os testes de estabilidade revelaram maior resistência à fotodegradação para os compostos que contêm $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. No entanto, as espumas contendo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram maior contribuição para a formação de um material termicamente estável. Os testes de estabilidade frente a contaminantes metálicos foram realizados por meio da exposição das formulações (Eu-PU's) a íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Pb^{2+} , em diferentes solventes (água e etanol), sendo posteriormente analisados. A análise dos espectros de excitação e emissão obtidos por espectroscopia de fluorescência permitiu concluir que a interação com esses contaminantes não resultou em alterações significativas na supressão da emissão, em comparação com o material sem contaminantes, evidenciando a estabilidade dos materiais. Esses resultados indicam uso potencial para o desenvolvimento de marcadores luminescentes resistentes.

Palavras-chave: Complexos de Eu^{3+} , Polímero expandido, Reação de polimerização, Marcadores luminescentes.

ABSTRACT

Lanthanide-based complexes play an important role as luminescent markers. The interaction between luminescent complexes and polymers contributes to their widespread application in information encryption and anti-counterfeiting, protecting the security and privacy of various products such as medicines, official documents, and electronic devices. However, markers with low optical stability limit their application prospects, necessitating the search for chemically stable markers that are tolerant to UV exposure. This study synthesizes, characterizes, and investigates the emission stability of the $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes in polyurethane foams, exploring the potential application of this system in anti-counterfeiting processes. Both complexes were synthesized with a 1:3 molar ratio of Eu^{3+} and bmdm (1-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-tert-butylphenyl)propane-1,3-dione) or tta (2-thenoyltrifluoroacetone) ligands and inserted into the polymer matrix during polymerization at proportions of 1, 3, and 5 % w/w. Subsequently, the composites were characterized by techniques such as ultraviolet spectroscopy, revealing that the intensity of the bands increases proportionally to the increase in the concentration of the complex in the foams. The interaction between the complex and the foam was confirmed by infrared spectroscopy, while the emission in the visible region was evaluated by photoluminescence spectroscopy, revealing that all the transitions present in the pure complexes were maintained, since the peaks remained in the same positions, without band broadening. Stability tests were conducted through photostability analysis, which indicated that composites containing $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ present greater stability to photodegradation. However, Eu-PU s containing $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ presented greater contribution to the formation of a thermally stable material. Stability tests against metallic contaminants were performed by exposing the composites (Eu-PU s) to Cu^{2+} , Fe^{2+} , and Pb^{2+} ions in different solvents (water and alcohol), which were subsequently analyzed. Analysis of the excitation and emission spectra allowed us to conclude that the interaction with these contaminants did not result in significant changes in emission suppression, demonstrating the stability of the materials. These results indicate that the combination of these materials presents high stability and potential for the development of resistant luminescent markers.

Keywords: Eu^{3+} Complexes, Polyurethane, Stability of Eu-PU s, Luminescent Markers

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+}	16
Figura 2. Diagrama de Jablonski explicitando a transferência de energia para o Eu^{3+}	17
Figura 3. a) Estrutura do ligante 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona (bmdm). b) Estrutura do ligante de tenoiltrifluoroacetona (tta)	18
Figura 4. Estrutura geral para as β -dicetonas e representação do equilíbrio ceto-enol.....	19
Figura 5. Representação da estrutura de um complexo contendo Eu^{3+} como íon central coordenado a ligante bidentado da classe das β -dicetonas.	20
Figura 6. Reação de polimerização entre o diisocianato e o polioliol	22
Figura 7. a) Estrutura composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ utilizado nas sínteses dos compósitos com poliuretano. b) Estrutura composto de coordenação $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ utilizado nas sínteses dos compósitos com poliuretano.....	28
Figura 8. Representação esquemática da síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	30
Figura 9. Representação esquemática da síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	31
Figura 10. Representação esquemática da síntese de Eu-PU's.....	31
Figura 11. a) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob luz ambiente. b) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV. c) Foto da amostra de Poliuretano puro (PU) sob excitação na região do UV.	34
Figura 12. a) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob luz ambiente. b) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV. c) Foto da amostra de Poliuretano puro (PU) sob excitação na região do UV.	35
Figura 13. Comparativo das amostras de Eu-PU's dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV.	35
Figura 14. Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos reagentes diisocianato de 4,4'-difênil metano e polioliol formulado.	37
Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da espuma de poliuretano sintetizada.	38
Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos precursores e compósito Eu-PU 5 % $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m.....	40
Figura 17. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos Eu-PU's com diferentes porcentagens de complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 %) m/m.....	41

Figura 18. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos precursores e compósito Eu-PU 5 % $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m.....	42
Figura 19. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos Eu-PU's com diferentes porcentagens de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 %) m/m.....	43
Figura 20. Comparação de morfologia dos compósitos luminescentes variando-se as porcentagens dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m) por microscopia eletrônica de varredura, Mag= 100X. a) PU puro b) Eu-PU(bmdm) 1 % c) Eu-PU(bmdm) 3 % d) Eu-PU(bmdm) 5 % e) Eu-PU(tta) 1 % f) Eu-PU(tta) 3 % g) Eu-PU(tta) 5 %	44
Figura 21. Elementos químicos presentes no compósito de Eu-PU $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e suas respectivas bandas de energia, por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	45
Figura 22. (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando os pontos de análise selecionados para Eu-PU (bmdm). (b) Composição química elementar (em % em massa) obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) nos pontos indicados na micrografia.....	46
Figura 23. Imagens de Microscopia confocal das amostras de Eu-PU's e complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ antes e após incidência de radiação UV respectivamente. a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ b) Eu-PU (bmdm) 1 % c) Eu-PU(bmdm) 3 % d) Eu-PU(bmdm) 5 %.....	46
Figura 24. Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, espuma de poliuretano (PU) e Eu-PU (bmdm) 5 %.....	48
Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de Eu-PU's contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes porcentagens (1 ,3 e 5 %).	48
Figura 26. Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, espuma de poliuretano (PU) e Eu-PU(tta) 5 %.....	49
Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de Eu-PU's contendo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes porcentagens (1 ,3 e 5 %)......	50
Figura 28. Comportamento de decomposição térmica de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).	51
Figura 29. Curva de DTG das amostras de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).	51
Figura 30. Comportamento de decomposição térmica de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	53
Figura 31. Curva de DTG das amostras de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).	54
Figura 32. Espectros de a) Excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, b) Emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, c) Excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, d) Emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	56
Figura 33. Espectros de excitação de Eu-PU's obtidos nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %. (Excitação em 369nm).	57

Figura 34. Espectros de emissão de Eu-PU's obtidos nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %. (Emissão= 612nm e Excitação= 369nm).....	58
Figura 35. Curvas de estabilidade das Eu-PU's obtidas nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %.	59
Figura 36. Curvas de decaimento de luminescência dos compósitos Eu-PU's contendo os complexos [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] em diferentes porcentagens (1, 3 e 5 %). a) Eu-PU (bmdm) 1 %. b) Eu-PU (bmdm) 3 %. c) Eu-PU (bmdm) 5 %. d) Eu-PU (tta) 1 %. e) Eu-PU (tta) 3 %. f) Eu-PU (tta) 5 %.	61
Figura 37. Diagrama CIE 1931 dos compósitos de Eu-PU [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂] e Eu-PU [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] na proporção de 5 % e complexos puros.	64
Figura 38. Espectros de emissão de Eu-PU's com complexo [Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂] após adição de 100 µmol/L íons metálicos em água e em álcool.	65
Figura 39. Espectros de emissão de Eu-PU's com complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] após adição de 100 µmol/L de íons metálicos em água e em álcool.	65
Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis de Eu-PU(bmdm) na presença de íons metálicos (Cu ²⁺ , Pb ²⁺ e Fe ²⁺) em concentração de 100 µmol/L.	67
Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis de Eu-PU(tta) na presença de íons metálicos (Cu ²⁺ , Pb ²⁺ e Fe ²⁺) em concentração de 100 µmol/L.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos	15
Tabela 2. Espumas Luminescentes da literatura contendo íon Eu^{3+} como íon central acceptor de elétrons.....	24
Tabela 3. Quantidade em gramas dos reagentes empregados na síntese das espumas de poliuretano pura (PU) e contendo complexos de Eu^{3+} (Eu-PU) 1, 3 e 5 %.....	27
Tabela 4. Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses e análises dos compósitos de Eu-PU`s.....	28
Tabela 5. Principais bandas de absorção do poliuretano e suas atribuições. .	38
Tabela 6. Principais bandas de absorção dos precursores e compósito Eu-PU's e suas atribuições.....	41
Tabela 7. Principais bandas de absorção dos precursores e compósito Eu-PU's % $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m e suas atribuições.	43
Tabela 8. Valores de temperatura <i>onset</i> , <i>endset</i> e máxima de perda de massa das amostras de Eu-PU's(bmdm).	52
Tabela 9. Valores de temperatura <i>onset</i> , <i>endset</i> e máxima de perda de massa das amostras de Eu-PU's(tta).....	54
Tabela 10. Tempos de vida de estado excitado, Parâmetros de erro e Grau de ajuste das curvas para os compósitos de Eu-PU's em diferentes porcentagens na espuma (1, 3 e 5 %).	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada
Bmdm	Ligante (1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona)
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
DE	Dipolo Elétrico
DEF	Dipolo Elétrico Forçado
EDS	Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
Eu	Európio
Eu-PU	Complexo de európio em espuma de poliuretano
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>
HSAB	<i>Hard and soft acid and bases</i>
LAMAC	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
Ln	Lantanídeos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Pm	Picômetro
TGA	Análise Termogravimétrica
Tta	Ligante tenoiltrifluoroacetona
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Propriedades luminescentes do íon Eu^{3+}	15
2.2 Ligantes Orgânicos	18
2.3 Complexos Luminescentes	19
2.4 Espumas de Poliuretano.....	21
2.5 Espumas de Poliuretano Luminescentes.....	23
2.6 Marcadores luminescentes anti-falsificação	25
3 OBJETIVOS	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos Específicos	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Síntese do Complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	29
4.2 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	30
4.3 Sínteses da espuma de poliuretano pura e com a presença dos complexos	31
5 CARACTERIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES PREPARADAS	32
5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR).....	32
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X com Dispersão de Energia (EDS).....	32
5.3 Microscopia Óptica Confocal	32
5.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região UV-Vis	33
5.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)	33
5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	33
5.7 FOTOESTABILIDADE	34
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1 Inspeção visual das amostras sob radiação UV.....	34
6.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	36
6.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da Espuma de Poliuretano (PU).....	36
6.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do compósito Eu-PU	39

6.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do compósito Eu-PU e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	42
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
6.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	47
6.5 Análise Térmica (TGA)	50
6.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	55
6.6.1 Espectros de Excitação, Emissão e Fotodegradação de Eu-PU's	57
6.6.2 Tempos de vida de decaimento	60
6.6.3 Diagrama CIE 1931	63
6.7 Testes de Estabilidade Frente a Íons Metálicos em Diferentes Solventes.	64
CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Marcadores luminescentes são compostos que podem ser incorporados em uma matriz e têm a capacidade de emitir luz quando excitados por uma fonte de energia, como a luz ultravioleta (UV). Esses materiais podem ser sintetizados utilizando-se íons európio, que apresentam excelentes propriedades luminescentes, e elevada estabilidade térmica, mantendo seu desempenho óptico mesmo em temperaturas superiores a 100°C. Esta estabilidade é desejada quando se faz necessário ter resistência a altas temperaturas, como na faixa de 170°C, por exemplo, quando marcadores são utilizados para identificação de resíduos de tiros em armas de fogo. (LUCENA, 2017; JÚNIOR, 2020).

Diferentes estudos têm explorado a utilização de marcadores luminescentes a base de lantanídeos, contribuindo para avanços em variadas áreas, como é o caso dos sistemas de marcação de plásticos, em que são inseridos códigos invisíveis aos consumidores nas embalagens, mas que são perceptíveis às máquinas de triagem, essa tecnologia permite uma identificação precisa dos materiais, melhorando a eficiência e a qualidade do processo de separação e/ou reciclagem de resíduos. (HOWARD, 2024). Tem-se ainda o uso de marcadores ópticos aplicados a sistemas anti-falsificação através da fabricação de filmes poliméricos e tintas. (CRUZ, 2023).

Os marcadores luminescentes podem ser obtidos através da inserção de íons lantanídeos como o Eu^{3+} em materiais tais como matrizes cerâmicas, metálicas, poliméricas, geralmente chamadas de matrizes hospedeiras. (CARMO, 2021). Os íons európio possuem grande potencial para esta aplicação por possuírem propriedades luminescentes particulares, como emissão na região visível do espectro eletromagnético, grande deslocamento de Stokes, alta pureza de cor e alto rendimento quântico. (CAO *et al.*, 2022).

Apesar de lantanídeos apresentarem propriedades luminescentes desejáveis, quando isolados, eles apresentam baixa absorvidade molar e baixa intensidade de emissão. A baixa intensidade é justificada por regras de seleção de Laporte, que descrevem que apenas transições eletrônicas entre níveis de paridades diferentes são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE). No entanto, essa regra de seleção pode ser superada com a presença de ligantes orgânicos. Com a mistura de estados de paridades opostas, parte do caráter dos orbitais d dos ligantes se mistura com os orbitais f do íon lantanídeo, possibilitando emissões luminescentes mais intensas. Por

esse motivo, essas transições são chamadas “transições de dipolo elétrico forçado” (DEF) ou “induzido” e suas intensidades são explicadas pela Teoria de Judd-Ofelt. O sistema envolvendo íons európio combinado a ligantes orgânicos, permite a obtenção de estrutura classificadas como complexos. (BÜNZLI, 2015; TANNER, 2013).

Complexos de lantanídeos inseridos em matrizes como as espumas de poliuretano (PU) têm sido explorados em análises químicas. Os poliuretanos são materiais poliméricos obtidos através da reação entre um diisocianato e um polioliol, em que ambos são di ou polifuncionais, sendo conhecidos devido à sua excelente resistência mecânica e química por exemplo frente a solventes e óleos. (PEGORARO, 2023).

A interação complexo/espuma, possibilita a redução de perdas do material luminescente por dispersão, em comparação ao seu uso em pó, uma vez que fica incorporado à matriz, permitindo seu reuso em soluções, ou seja, a propriedade óptica é preservada, mesmo após sucessivas exposições a diferentes solventes. (ZHOU, 2013). Além disso, esta combinação também é vantajosa em relação a espuma, pois ao inserir lantanídeos na matriz polimérica, o complexo de európio atua como uma barreira sólida, que dificulta a transferência de calor e massa, podendo retardar as fases de combustão do material. (HOBSON et al., 2022).

Diante disso, neste trabalho foram obtidos e caracterizados compósitos luminescentes à base de espuma de poliuretano contendo dois diferentes complexos de európio, incorporados em concentrações de 1, 3 e 5 % (m/m). A estabilidade desses materiais foi avaliada frente a diferentes condições, como a exposição a solventes, íons, variações de temperatura e à fotodegradação. Os complexos luminescentes foram sintetizados ancorando-se os íons Eu^{3+} através de ligações covalentes à ligantes bmdm (1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona), e também à tenoiltrifluoroacetona (tta). A escolha desses cromóforos visou investigar suas contribuições individuais para a estabilidade das Eu-PU obtidas, considerando os diferentes ambientes de coordenação proporcionados ao íon európio. Após isso, os complexos foram inseridos na espuma de poliuretano durante a reação de polimerização. Visou-se com este material, a aplicação em potencial como marcador luminescente anti-falsificação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Propriedades luminescentes do íon Eu^{3+}

O elemento Európio (Eu) de número atômico 63, pertence a classe de elementos químicos denominados lantanídeos, que apresentam número atômico de 58 a 71 organizados na tabela periódica. Uma característica marcante dos elementos desta série é a conhecida “contração lantanídica”, definida pela diminuição gradual e pequena do raio atômico com o aumento do número atômico. Este efeito é responsável pelas sutis variações nas propriedades físicas e químicas destes elementos como pontos de fusão, densidade e energias de ionização. Na configuração eletrônica do Európio (Eu), assim como dos demais lantanídeos, encontram-se elétrons distribuídos em orbitais 4f (Tabela 1), que lhe conferem particularidades com relação à absorção e emissão de luz, bem como ao comportamento magnético. (BÜNZLI, 2015).

Tabela 1. Configurações eletrônicas dos elementos Lantanídeos

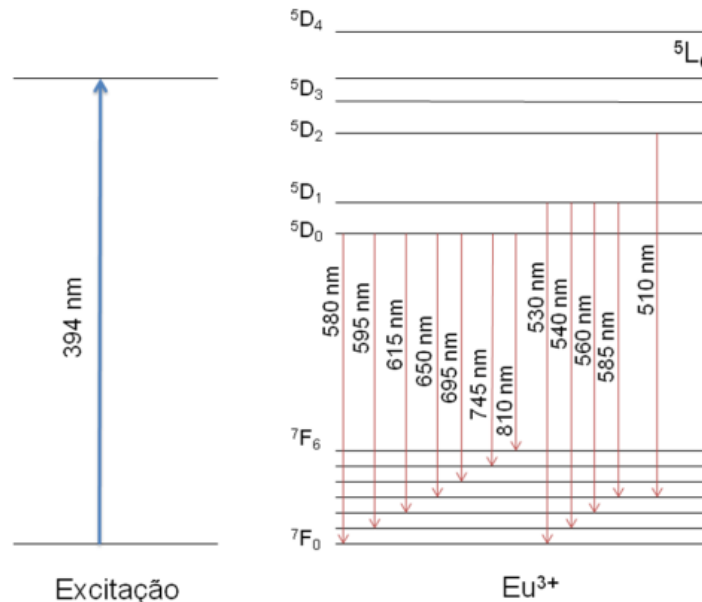
Número Atômico	Símbolo	Configuração normal
57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: Adaptada (JAGOSICH, 2006)

O estado de oxidação mais estável para o íon Európio é o 3+. Como esses íons são sistemas com muitos elétrons, é possível tratar apenas os elétrons do subnível 4f,

que são ópticamente ativos. Os principais níveis de energia do íon Eu^{3+} ocorrem a partir do estado excitado $5D_0$ para os de menor energia $7F_{0-6}$ (Figura 1). (SILVA, 2012).

Figura 1. Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+}



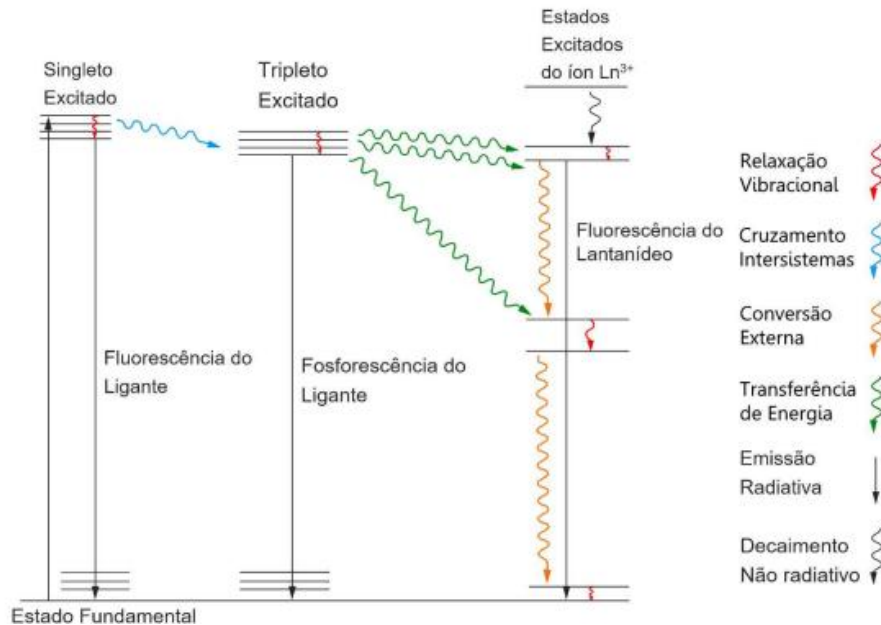
Fonte: SILVA (2012)

As emissões do íon Eu^{3+} apresentam importantes aplicações comerciais no campo óptico, incluindo dispositivos de iluminação como LED's, telas de televisores e monitores, lasers, e sensores ópticos, uma vez que emitem luz na região do vermelho e apresentam espectros eletrônicos com bandas finas e bem definidas. (LIM, M. J. *et al.* 1997). As propriedades luminescentes do íon Eu^{3+} são resultantes das intensas e estreitas bandas de emissão, consequentes de transições do tipo f-f. Porém, embora apresentem propriedades que os concedem características ópticas desejáveis para seu uso no desenvolvimento de novos marcadores luminescentes, a excitação direta do íon torna-se inviável na maioria dos casos, pois essas transições são proibidas pela regra de Laporte. (SOLÉ, 2005). Para superar essa limitação, ligantes orgânicos são coordenados ao íon lantanídeo e atuam como sensibilizadores. Esses ligantes absorvem a radiação ultravioleta por meio de transições eletrônicas em seus próprios orbitais ($\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$) e transferem a energia excitada para os níveis 4f do íon metálico. Esse processo, conhecido como “efeito antena”, possibilita que o

lantânídeo emita luz em seu comprimento de onda característico, mesmo apresentando baixa absorção direta de radiação. A ligação coordenada entre o íon metálico e os ligantes permite que os mesmos sejam também classificados como complexos de coordenação. (BETTENCOURT-DIAS, RAO X, 2014.; NIYAMA, 2008).

O mecanismo de luminescência envolvendo a absorção de energia pela parte orgânica do complexo e posterior excitação dos elétrons que se encontram nos estados de singleto fundamental (S_0) e singleto excitado (S_1), está representado na Figura 2, sendo este referente as transições do íon Európio (Eu^{3+}):

Figura 2. Diagrama de Jablonski explicitando a transferência de energia para o Eu^{3+}



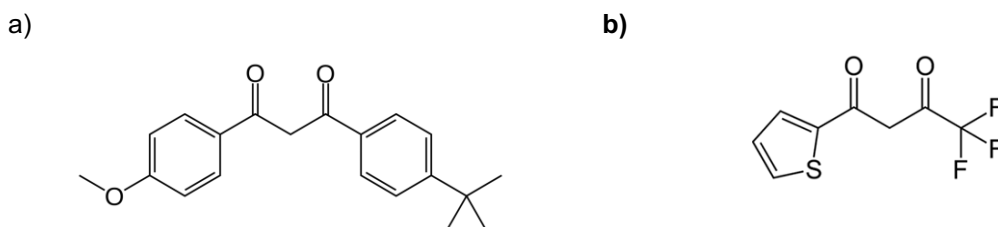
Fonte: Adaptada. (COTTON, 2006)

As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s, trazendo estabilidade para estes compostos. (KARIAKA, 2023). Materiais luminescentes contendo estes íons possuem aplicação em dispositivos como lâmpadas fluorescentes e displays emissores sendo processados na forma de luminóforos de estado sólido, materiais híbridos e compostos de coordenação (GALAÇO, 2018).

2.2 Ligantes Orgânicos

Os ligantes utilizados na síntese dos complexos devem ser bons absorvedores de radiação ultravioleta, isto é, devem possuir grupos cromóforos como anéis aromáticos e ligações conjugadas, pois assim terão alta absorvidade molar e poderão transferir eficientemente a energia fornecida ao composto. (COTTON, 2006). Fatores como correspondência energética entre o nível tripleto do ligante e os níveis de energia do íon lantanídeo, bem como a distância e o acoplamento orbital, constituem critérios relevantes para a seleção de ligantes. (BINNEMANS, 2009). A classe mais estudada na química de coordenação de lantanídeos é a das β -dicetonas, devido à sua ampla disponibilidade comercial e à relativa simplicidade na síntese dos respectivos complexos de coordenação. Assim, é comum a utilização de ligantes como 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona (bmdm) e tenoiltrifluoroacetona (tta) que estão representadas na Figura 3.

Figura 3. a) Estrutura do ligante 1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona (bmdm).
b) Estrutura do ligante de tenoiltrifluoroacetona (tta)



Fonte: Autoria Própria (2025)

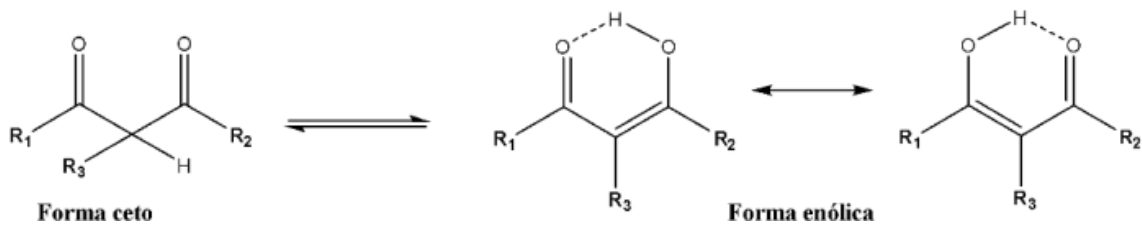
As β -dicetonas são ligantes orgânicos caracterizados por duas carbonilas separadas por um grupo metileno, com ou sem substituição. A popularidade dessa classe de ligantes é justificável por apresentarem coeficientes de absorção molar elevados, estabilidade termodinâmica e ampla possibilidade de aplicação em materiais emissores. (BINNEMNS, *et al.* 2005).

Para que a ligação entre metal-ligante seja efetiva é necessário que ocorra interação química entre ambos, ou seja, deve-se satisfazer a condição de que ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles. Os íons Eu^{3+} são

considerados ácidos duros, de acordo com a Teoria HSAB (do inglês, *hard and soft acid and bases*), proposta por Ralph Pearson, favorecendo assim sua coordenação com bases caracterizadas como duras também, especialmente aquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores. (THOMPSON, 1979; MARTINS, *et al.* 2005).

As β -dicetonas comportam-se como bases duras quando ocorre a desprotonação do hidrogênio α à carbonila (Figura 4). Esse próton é removido em pH adequado, dependendo dos valores de pKa das β -dicetonas utilizadas. Após a desprotonação, forma-se o ânion enolato, no qual a carga negativa é deslocalizada entre os dois átomos de oxigênio por ressonância. Nessa forma, as β -dicetonas atuam como ligantes bidentados, coordenando-se ao íon lantanídeo e originando complexos estáveis.

Figura 4. Estrutura geral para as β -dicetonas e representação do equilíbrio ceto-enol.

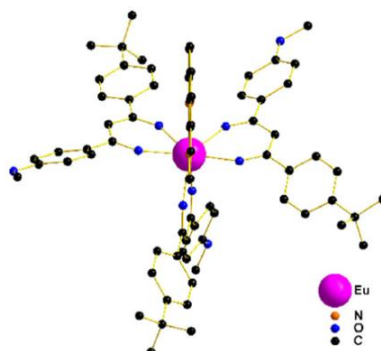


Fonte: Adaptada (SOLOMONS, 2006)

2.3 Complexos Luminescentes

Um composto de coordenação ou complexo, pode ser definido como o resultado da interação entre duas espécies químicas: um átomo ou íon central aceptor de elétrons ao qual outras espécies, denominadas ligantes, interagem através de átomos doadores de elétrons. (ATKINS, 2010). Os complexos de európio são geralmente formados pela coordenação entre ligantes que fornecem pares de elétrons isolados, influenciando fortemente a estabilidade e a eficiência de fluorescência (Figura 5). (CHEN, 2025).

Figura 5. Representação da estrutura de um complexo contendo Eu^{3+} como íon central coordenado a ligante bidentado da classe das β -dicetonas.



Fonte: Adaptada (SCAPOLAN,2021)

Sabe-se que devido ao raio iônico grande, os lantanídeos são capazes de exibir altos números de coordenação, podendo apresentar diferenças de 30 pm no raio entre números de coordenação seis e doze, o que faz com que sejam altamente adaptáveis a diferentes ambientes. Os números de coordenação mais comuns adotados pelos lantanídeos são oito e nove, que juntamente com o volume do ligante tendem a direcionar a geometria. (TOMA, 2016).

Em particular, as excelentes propriedades ópticas do complexo têm perspectivas de aplicação prática, que têm sido amplamente utilizadas nos campos de sondas fluorescentes e bioensaios de luminescência. (Y. LI, 2011). Tais propriedades decorrem da natureza eletrônica desses íons, fazendo com que a emissão de luz do material dependa da presença do ligante, que além de relaxar a regra de Laporte, pode auxiliar no processo de sensibilização do metal através do efeito antena. As condições necessárias para esse mecanismo são discutidas na literatura e dependem da posição do estado tripleto do ligante e da distância adequada entre o doador e o acceptor. (MONTEIRO, *et al.*, 2017). Uma vez que o sistema esteja no estado tripleto excitado, ele pode emitir a radiação na forma de luz (fosforescência), ou transferir para o íon lantanídeo. Ao ocorrer a população dos estados excitados do íon lantanídeo, parte da energia será emitida de forma radiativa (luminescência) e parte será perdida de forma não radiativa, como vibrações moleculares, por exemplo. (KOVACS, *et. al* 2018).

A adição de complexos de európio em uma matriz polimérica como poliuretano pode agregar várias propriedades significativas à matriz adicionada, como no trabalho

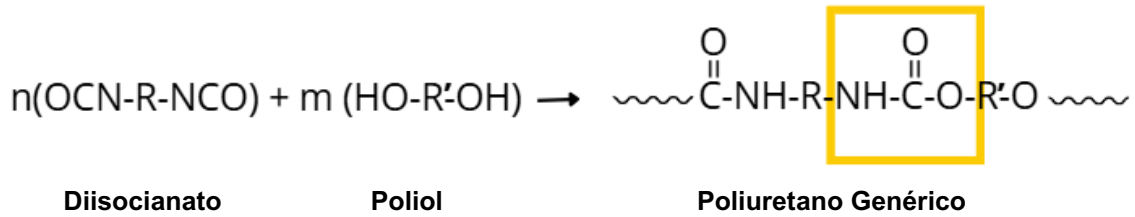
de W. Zhang et al. (2022), que utilizou-se de complexo de európio 2,2-dipiridilamina, em espuma de poliuretano. O material final apresentou boas propriedades mecânicas, sendo alongado até oito vezes sem quebrar e podendo suportar até 2700 vezes sua própria massa, os testes de regeneração também mostraram que as propriedades mecânicas permaneceram inalteradas, mesmo após o corte intencional do material.

2.4 Espumas de Poliuretano

Espumas de poliuretano são materiais conhecidos devido à resistência química, baixa condutividade térmica e resistência mecânica. (Z. ZHOU, 2013). Devido à possibilidade de escolha da classe dos reagentes principais e de aditivos, estes possuem aplicação tecnológica em várias áreas, tais como: materiais de revestimento, fibras, adesivos, elastômeros e espumas. (KLOSS, 2005). Revestimentos de poliuretano são altamente valorizados para proteção contra corrosão, formando uma camada protetora robusta que adere bem a vários substratos, incluindo metais e compósitos, protegendo-os de agentes corrosivos como umidade, sais e produtos químicos industriais. (ZAFAR, 2024).

Poliuretanos são sintetizados a partir da reação de polimerização entre diisocianato ($N=C=O$) e um polioliol (OH) (Figura 6), onde ambos devem apresentar dois ou mais grupos funcionais. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes for maior do que dois, é possível obter materiais ramificados ou reticulados. (SOUZA, 2013). Além disso, as diferentes condições de síntese como temperatura, tempo, estequiometria e as estruturas do diisocianato e do polioliol utilizado, também podem levar a formação de poliuretanos com diferentes características. A escolha da matéria prima inicial deve levar em consideração a composição final da cadeia do polímero desejado, o grau de ramificação ou ligações cruzadas, a utilização e massa molar. (YILDIRIM, 2025).

Figura 6. Reação de polimerização entre o diisocianato e o polioli



Fonte: Aatoria Própria (2025)

Os poliuretanos apresentam em sua cadeia as ligações uretânicas. São versáteis devido à variedade dos grupos constitutivos e da possibilidade de polimerização controlada, o que permite a adaptação do processo e da composição para a obtenção de materiais que vão desde a sola de calçados até implantes cirúrgicos. (ZECK, 2010). Portanto a escolha dos reagentes para a síntese de um PU, bem como, a proporção entre eles é responsável por esta classe de polímeros ocupar uma posição importante no mercado mundial de materiais sintéticos de alto desempenho. (SOEDA, 2004).

Entre as aplicações mais relevantes dos poliuretanos estão as espumas, amplamente empregadas em diferentes setores. As espumas de poliuretano, que podem apresentar estruturas desde rígidas até flexíveis, são materiais comerciais largamente utilizados devido à sua versatilidade (STURE, 2021). As espumas rígidas, possuem composição e microestrutura que garantem um conjunto de propriedades únicas, como por exemplo, a alta aderência em diversas superfícies como aço, madeira, resinas termofixas e fibras, e a baixa condutividade térmica para baixas densidades. (IONESCU, M, 2005). Em termos de resistência mecânica, materiais celulares apresentam baixos valores para módulo elástico. A grande vantagem está na baixa densidade, que para algumas aplicações tornam as espumas interessantes, além da possibilidade de uma estrutura molecular reticulada, o que confere alta robustez. (MI, HAO-YANG *et al.* 2019; SAINT-MICHEL, F., 2006).

Sob o ponto de vista químico, espumas de poliuretano são capazes de reter diferentes classes de substâncias devido à presença de grupamentos polares e apolares em sua estrutura. São capazes de reter moléculas de alta polarizabilidade como os compostos aromáticos, os ditizonatos metálicos ou o iodo e, ainda, ânions com baixa densidade eletrônica, também polarizáveis. (BOWEN, 1970).

Com o objetivo de aprimorar as propriedades da espuma de poliuretano, a inserção do európio em sua estrutura apresenta-se como estratégia vantajosa. Devido à sua configuração eletrônica, o európio apresenta características químicas, ópticas e magnéticas singulares, capazes de conferir maior estabilidade térmica, emissão de radiação tanto na região do ultravioleta quanto no visível, além de propriedades magnéticas específicas. Polímeros de coordenação contendo íons Eu^{3+} , em especial, têm se destacado pela elevada intensidade de emissão e seletividade espectroscópica, o que os torna atrativos para aplicações em sensores, dispositivos de exibição e agentes de bioimagem. (PAN *et al.* 2020).

2.5 Espumas de Poliuretano Luminescentes

Quando se visa combinar diversos materiais para produzir um único, com propriedades superiores às dos componentes isolados, dá-se o nome de compósitos. (FERNANDES, 2014). Conforme a *American Society For Testing And Materials* (2024), compósitos são materiais constituídos de pelo menos dois componentes de naturezas diferentes e são divididos em fase contínua, chamada de matriz (constituída por metal, cerâmica ou polímero), e em fase dispersa, denominada também de reforço, já que corresponde ao material que atua como agente de reforço (partículas, fibras ou bainhas), o qual pode ter natureza orgânica ou inorgânica.

Em estudos onde ligou-se complexo Eu^{3+} à cadeia de poliuretano por ligação covalente, as Eu-PU's resultantes exibiram uniformidade de porosidade, boa resistência mecânica e estabilidade em água pura. (E.L.ZHOU, 2013). Resultados indicaram que, quando o objetivo é utilizar o material para sensoriamento de íons, as estruturas porosas também podem contribuir com superfície específica para aumentar a área de contato entre a espuma e íons como o Cu^{2+} , o que efetivamente melhora a sensibilidade do sensor. (SU, YAN, 2019).

Além disso, os polímeros de coordenação construídos a partir de íons lantanídeos (Ln) têm utilidade prática como marcadores ópticos, sensores e agentes de bioimagem como resultado de suas propriedades espectroscópicas luminescentes. (FRIEDRICH, 2005). Para obtenção de formulações poliuretano/lantanídeos, introduz-se complexos de Eu^{3+} como dopantes durante a síntese da espuma. Em um estudo sobre compósitos luminescentes ópticos transparentes, Gao *et al.* (2023) relataram

que, com o aumento da concentração de Eu^{3+} na matriz nas proporções de 0,5, 1,0, 2,0, 2,5 e 3,0 % m/m, observou-se um incremento gradual na intensidade de emissão de luz, mantendo-se elevada a transparência. Além disso, destacou-se a facilidade de moldagem dos materiais à base de poliuretano.

Diferentemente desses estudos, neste trabalho utilizou-se poliuretano obtido a partir de polioliol comercial formulado e o diisocianato de 4,4´ difenilmetano (MDI), além de se comparar a interação da matriz com dois complexos de Eu^{3+} , sendo um deles contendo o ligante bmdm (ainda não reportado em aplicações com espumas de PU) a fim de avaliar a interferência do tipo de ligante nas propriedades finais do material. Na tabela 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre a composição de espumas luminescentes já estudadas.

Tabela 2. Espumas Luminescentes da literatura contendo íon Eu^{3+} como íon central acceptor de elétrons.

Material	Propriedade Analisada	Referências
Compósito de poliuretano termoplástico, borato de zinco, e óxido de grafeno com Eu^{3+} , Mg^{2+} e Al^{3+}	Resistência à ignição	Qian et al., 2021
Compósito de elastômero poliuretano e Eu^{3+}	Luminescência	Li et al., 2020
Compósito de poliuretano com complexo de p-hidroxibeinzóico de európio	Luminescência	L. Gao et al., 2019
Compósito de poliuretano e 2,2 dipiridilamina tenoiltrifluoroacetato de európio	Resistência a radiação UV, resistência térmica e mecânica	Ilmi et al., 2019
Compósito de poliuretano com complexo de tenoiltrifluoroacetato 1,10-fenantrolina de európio	Luminescência, sensoriamento de Cu^{2+}	Su, Zhang, Jia, Gao, Li, He, et al., 2019
Compósito de poliuretano com pontos quânticos de enxofre e 2,2 dipiridilamina de európio	Luminescência e resistência mecânica	W. Zhang et al., 2022
Compósito de poliuretano e tenoiltrifluoroacetato 1,10-fenantrolina de európio	Luminescência	Xu et al., 2018

Fonte: Autoria própria (2025)

Observa-se que, embora esses materiais tenham sido explorados principalmente quanto às suas propriedades luminescentes, aspectos relacionados à sua estabilidade

e às aplicações práticas, como em tecnologias de anti-falsificação, ainda são pouco investigados.

2.6 Marcadores luminescentes anti-falsificação

A falsificação é um fenômeno global que ameaça a estabilidade econômica e o crescimento sustentável dos países. Uma pesquisa realizada em países pertencentes a União Europeia revelou que 20% dos entrevistados compraram produtos falsificados involuntariamente, sendo que os principais alvos os preços mais baixos do que os originais e artigos de luxo. (CAMERINI, *et al.* 2015).

A *Corsearch*, fornecedora líder de soluções de proteção de marca e marcas registradas, compartilhou uma pesquisa prevendo que o tamanho do comércio global de produtos falsificados pode chegar a US\$ 1,79 trilhão até 2030, um aumento de 75 % em relação a 2023. Cálculos da *Corsearch* estimam que as falsificações representaram 3,3 % do comércio global em 2023 e crescerão para 5 % até 2030, o que significa que US\$ 1 em cada US\$ 20 gastos globalmente em produtos podem ser em falsificados. (CORSEARCH, 2024).

Diante da crescente disseminação de produtos falsificados no mercado global, torna-se necessário o desenvolvimento e aprimoramento de mecanismos anti-falsificação discretos, duráveis e estáveis. Estudos destes mecanismos se mostram promissores não apenas para proteger os consumidores contra fraudes e riscos associados ao uso de itens adulterados, mas também para garantir a integridade de marcas, empresas e cadeias produtivas.

Atualmente, entre as tecnologias antifalsificação ópticas empregadas comercialmente, destacam-se hologramas de segurança, tintas e pigmentos luminescentes (fluorescentes e fosforescentes), microimpressões, marcas d'água digitais, códigos QR criptografados, além de filmes com propriedades ópticas variáveis.

Como exemplo, tem-se um trabalho que utilizou-se de nanopartículas de YVO_4 dopadas com Eu^{3+} , como tinta de segurança para dispositivos jato de tinta (impressoras), possibilitando a impressão de etiquetas QR luminescentes. (TRINH, *et al.* 2020). Tem-se ainda, uma pesquisa envolvendo complexos de lantanídeos $Eu(PBA)_3Phen$ e $Tb(PBA)_3Phen$, que foram sintetizados e incorporados em poliuretano à

base de água (WPU), visando seu uso em criptografia de segurança da informação. Com o material sintetizado produziu-se um filme que apresentou maior intensidade luminosa do que os íons lantanídeos. Uma vez que a cor do filme pode ser ajustada entre vermelho e verde de acordo com a proporção de Eu^{3+} e Tb^{3+} . As análises realizadas indicaram que os materiais apresentaram excelente proteção UV e fluorescência ajustável, com emissão no verde e no vermelho sob excitação ultravioleta, se apresentando adequados para combate à falsificação. (LUO, 2023).

Dentre os diferentes sistemas luminescentes propostos para aplicações anti-falsificação, observa-se que o uso de íons Eu^{3+} incorporados a matrizes de poliuretano não é amplamente explorado, sobretudo quando voltado a tecnologias de segurança. Embora estudos anteriores tenham utilizado materiais luminescentes à base de Eu^{3+} incorporados em poliuretano para a produção de filmes e tintas, o presente trabalho explora a utilização da espuma integral, preservando sua estrutura porosa e sua área total. Os compostos estudados mantiveram as propriedades mecânicas do poliuretano, que oferecem maior superfície para emissão do íon, e a possibilidade de moldagem da espuma, que pode ser sintetizada em diferentes formatos, fator que não é tão acessível para filmes planos, ocasionando, por vezes, maior dificuldade na replicação do material.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar complexos de Eu^{3+} com ligantes bmdm (1-(4-Metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) ou tta (2-tenoiltrifluoroacetona) em espumas de poliuretano, visando a aplicação como marcador luminescente anti-falsificação.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ luminescentes através das técnicas de espectroscopia na região do

infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR) e espectroscopia de fotoluminescência;

- Sintetizar a espuma de poliuretano pura e com complexos Eu^{3+} avaliando intensidade de emissão de luz na região do vermelho; Caracterizar a espuma de poliuretano pura e com complexos Eu^{3+} através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de *Fourier* (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e absorção da energia da radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta (UV) e visível (Vis).
- Variar a composição de Eu^{3+} (1, 3 e 5 % m/m) dos dois diferentes complexos na espuma, para coletar dados da emissão de luz na região do vermelho por meio de análise de espectros de fluorescência na região do Vermelho;
- Avaliar a estabilidade dos materiais preparados frente a diferentes condições: exposição a solventes, íons, variações de temperatura e fotodegradação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A quantidade em gramas dos reagentes utilizados para as sínteses das Eu-PU's considerando as três proporções diferentes dos complexos (1, 3 e 5 % m/m) estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade em gramas dos reagentes empregados na síntese das espumas de poliuretano pura (PU) e contendo complexos de Eu^{3+} (Eu-PU) 1, 3 e 5 %.

Compósito	Massa do diisocianato de 4,4´difenilmetano (MDI)	Massa do complexo de Eu^{3+}	Poliol
PU	1g	-	1g
Eu(bmdm)-PU 1 %	1g	0,02g	1g
Eu(bmdm)-PU 3 %	1g	0,06g	1g
Eu(bmdm)-PU 5 %	1g	0,1g	1g
Eu(tta)-PU 1 %	1g	0,02g	1g
Eu(tta)-PU 3 %	1g	0,06g	1g
Eu(tta)-PU 5 %	1g	0,1g	1g

Fonte: Autoria Própria (2025)

A procedência e pureza dos reagentes utilizados neste estudo estão descritos na Tabela 4.

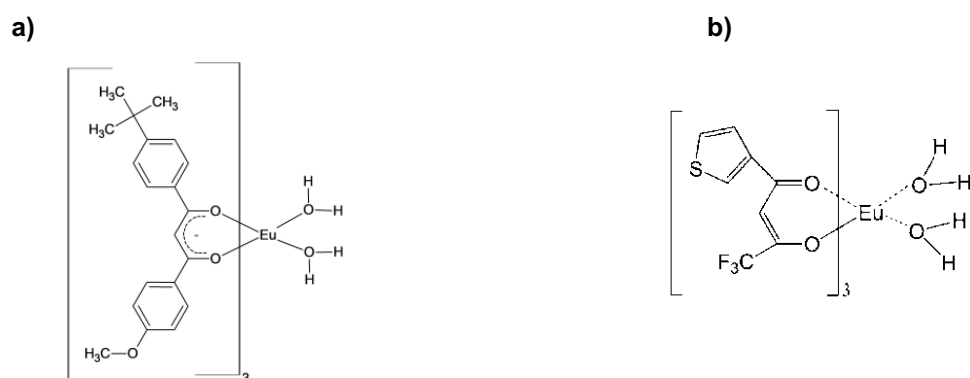
Tabela 4. Procedência e pureza dos reagentes utilizados nas sínteses e análises dos compósitos de Eu-PU's.

Reagente	Marca	Pureza
Ácido Clorídrico	NEON	37,0%
bmdm	Merck	P.A.
Etanol	NEON	99,8%
Hidróxido de Amônio	NEON	28-30%
Óxido de Európio	Sigma-Aldrich	≥99,0%
Ácido tetracloroáurico	Sigma-Aldrich	99%
tta	Sigma-Aldrich	99%
Poliol formulado	Ideal Resinas	
Diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI)	Ideal Resinas	

Fonte: Autoria Própria (2025)

As estruturas propostas para os compostos de coordenação estão representadas na Figura 7.

Figura 7. a) Estrutura composto de coordenação $[Eu(bmdm)_3(H_2O)_2]$ utilizado nas sínteses dos compósitos com poliuretano. b) Estrutura composto de coordenação $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ utilizado nas sínteses dos compósitos com poliuretano.

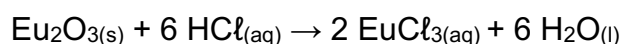


Fonte: Adaptada (DE OLIVEIRA, 2020; WANG, 2012)

As espumas de poliuretano (PU) foram sintetizadas em triplicata, sendo três delas com complexo de coordenação [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂], e outras três com complexo de coordenação [Eu(tta)₃(H₂O)₂], utilizando európio e os ligantes (bmdm, 1-(4-metoxifenil)-3-(4-tert-butilfenil)propano-1,3-diona) ou tta (2-tenoiltrifluoroacetona) na proporção molar de 1:3 respectivamente.

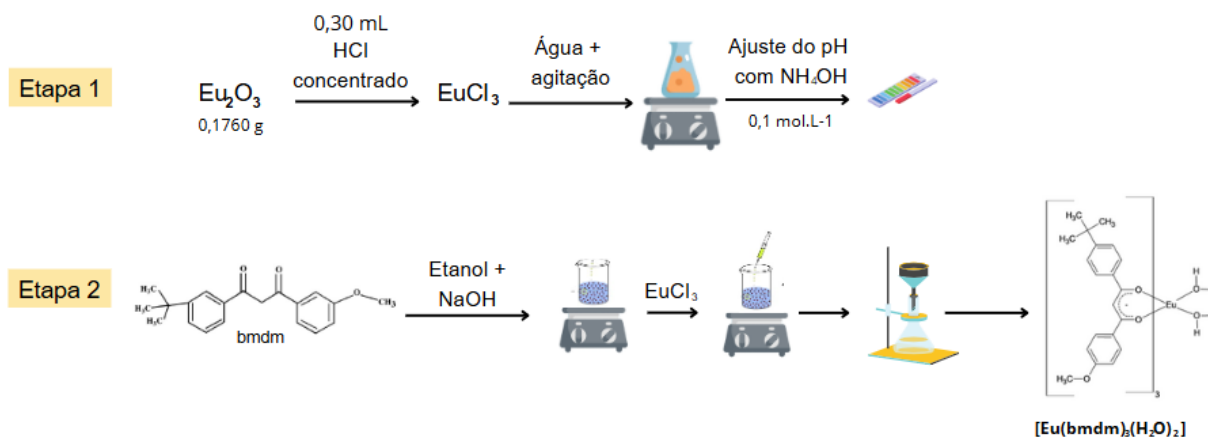
4.1 Síntese do Complexo [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]

O complexo de európio foi sintetizado segundo o procedimento descrito por Scapolan et. al (2021). Para a obtenção do cloreto de európio, em um béquer de 50 mL, solubilizou-se 0,1760 g do óxido de európio (Eu₂O₃) em 0,30 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e adicionou-se cerca de 5 mL de água, descrito na reação:



Após solubilização do sal, ajustou-se o pH da solução para 4,5 - 5,0 com uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 0,1 mol.L⁻¹. Em um béquer de 150 mL, solubilizou-se em etanol 3 equivalentes do ligante bmdm e em seguida adicionou-se NaOH 1,0 mol.L⁻¹ para formação do íon, sendo ajustado com evaporação ou adição de água deionizada quando necessário. Posteriormente, sob agitação e aquecimento (50 °C), a solução de EuCl₃ foi adicionada de forma lenta e quantitativa sobre a solução de bmdm. Por fim, adicionou-se 100 mL de água deionizada para precipitação. A solução foi mantida por 1h30min sob agitação e aquecimento e em repouso por 24 h. Após a formação do precipitado, de cor amarela, o mesmo foi lavado com etanol gelado e filtrado por filtração a vácuo. As etapas da síntese foram ilustradas na Figura 8.

Figura 8. Representação esquemática da síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

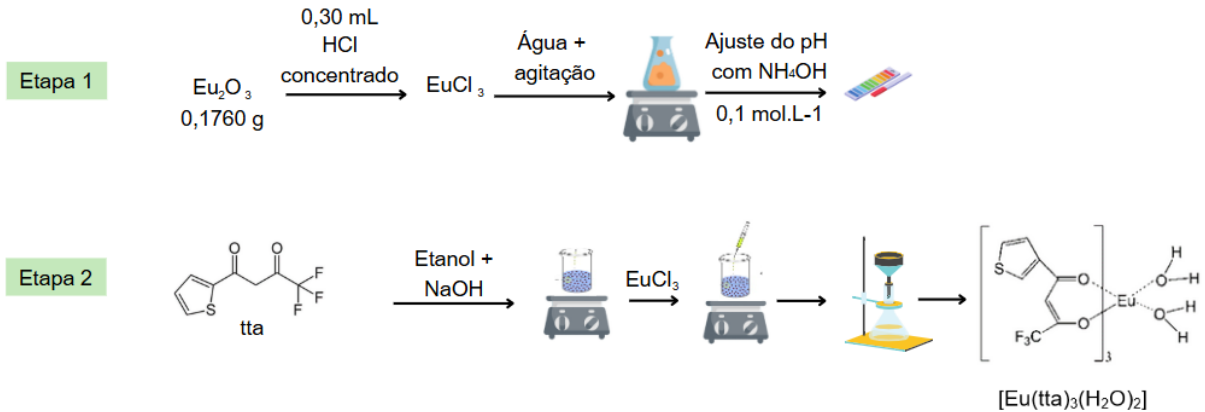


Fonte: Autoria Própria (2025)

4.2 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Com base no procedimento descrito por LIU et al. (2010). Em um béquer de 50 mL, solubilizou-se o óxido de európio (Eu_2O_3) em HCl concentrado na proporção 1:6 e adicionou-se cerca de 5 mL de água deionizada, para formação do cloreto correspondente. O pH foi ajustado para 4,5 - 5,0 com uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,1 mol.L⁻¹, sendo ajustado com evaporação ou adição de água deionizada quando necessário. Em um béquer de 150 mL, solubilizou se em etanol 3 equivalentes do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona e em seguida adicionou-se NaOH 1,0 mol.L⁻¹ para formação do íon enolato. Posteriormente, sob agitação e aquecimento, a solução de EuCl_3 foi adicionada de forma lenta sobre a solução de tta. Por fim, adicionou-se 100 mL de água deionizada para precipitação. A solução foi mantida por 45 min sob agitação e aquecimento. Após a formação do precipitado, de cor amarela, o mesmo foi lavado com etanol gelado e filtrado por filtração a vácuo. As etapas da síntese foram ilustradas na Figura 9.

Figura 9. Representação esquemática da síntese do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂]

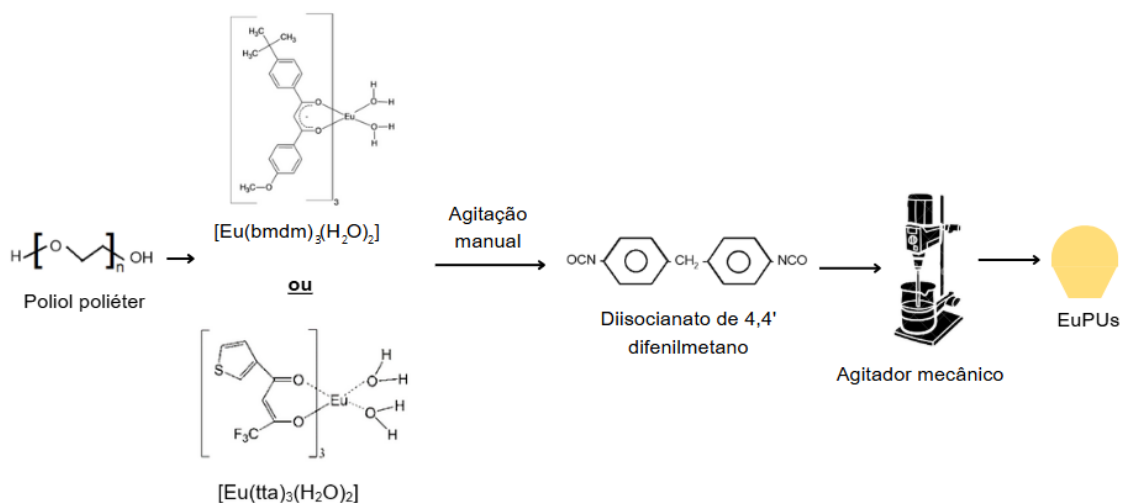


Fonte: Autoria Própria (2025)

4.3 Sínteses da espuma de poliuretano pura e com a presença dos complexos

A síntese da espuma de poliuretano se deu pela adição de 1 g de poliálcool poliéter formulado em um recipiente cilíndrico de 50 mL, constituído de poliestireno. Em seguida adicionou-se os complexos de Eu^{3+} sintetizados, nas proporções 1, 3 e 5 % (m/m), que foram homogeneizados manualmente por aproximadamente 15 segundos. Após isso, acrescentou-se 1 g do diisocianato de 4,4' difenilmetano (MDI). A mistura foi agitada mecanicamente a 800 RPM, durante 10 segundos. O tempo de cura das espumas foi de 48 horas, e posteriormente, caracterizadas.

Figura 10. Representação esquemática da síntese de Eu-PU's



Fonte: Autoria Própria (2025)

5 Caracterização das composições preparadas

5.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FT-IR)

Os compostos de coordenação, a espuma pura e as Eu-PU's foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio por transformada de *Fourier*. As análises foram feitas em um espectrômetro PerkinElmer modelo Frontier, no modo de refletância total atenuada (ATR). A leitura foi feita a resolução de 4 cm^{-1} , na região entre 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Medianeira. A linha base dos espectros de infravermelho foi corrigida e as intensidades das absorbâncias foram alteradas para transmitâncias para melhor efeito de comparação.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X com Dispersão de Energia (EDS)

As espumas puras e Eu-PU's foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO MA 15, com filamento de tungstênio e câmara para amostras de até 250 mm de diâmetro e massa de 500 g, com movimento total do estágio (XYZ e inclinação) ou 2 kg com movimento em XYZ ou 5 kg como movimento apenas em XY, do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR. A preparação das amostras foi realizada em um equipamento Quanta Quorum Q150R ES, com recobrimento do material por ouro. As imagens foram adquiridas empregando um comprimento de onda do laser em 405 nm, com ganho de 100x. Adicionalmente, realizou-se análise por espectroscopia de raios X com dispersão de energia (EDS), utilizando o detector X-Max de 20 mm².

5.3 Microscopia Óptica Confocal

As caracterizações por microscopia óptica foram realizadas em um equipamento Confocal (Olympus, modelo FV1200) do Centro Multiusuário de

Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR. O comprimento de onda para o laser de excitação foi de 405 nm, com filtros SDM490 655 755 nm 560-660nm para os complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

5.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) dos compostos de coordenação, da espuma pura e das Eu-PU's foram obtidos a partir de solução etanólica das amostras no espectrofotômetro VARIAN Cary 50 UV-Vis, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Curitiba- Sede Ecoville. A mesma análise foi conduzida para as espumas que foram submersas em solventes (água e etanol) na presença de contaminantes contendo íons metálicos.

5.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise térmica para os compostos de coordenação, a espuma pura e as EuPU's foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Medianeira, usando um analisador térmico simultâneo STA6000-PerkinElmer, 10 °C/min, atmosfera de N_2 a 20 mL/min, com aproximadamente 6 mg de amostra, em cadinho de alumina, faixa de 50 a 600 °C.

5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos compostos de coordenação e das Eu-PU's foram obtidos em um Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR, Câmpus Curitiba- Sede Ecoville, utilizando soluções preparadas com acetonitrila em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas. A mesma análise foi conduzida para as

espumas que foram submersas em solventes (água e etanol) na presença de contaminantes contendo íons metálicos.

5.7 Fotoestabilidade

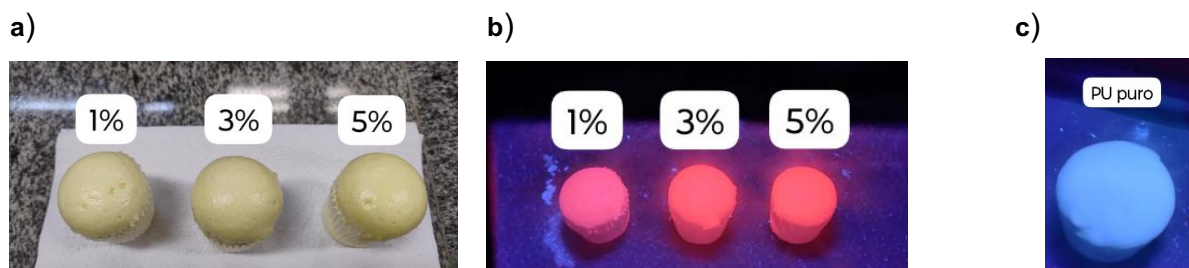
A avaliação de fotoestabilidade foi realizada em um espectrofluorímetro FLS1000 da Edinburgh Instruments. Uma lâmpada de xenônio de 450 W foi utilizada como fonte de excitação em estado estacionário. As medições com resolução temporal foram registradas utilizando uma lâmpada de xenônio pulsada de 5 W operando a uma frequência de 100 Hz. As medidas foram realizadas coletando a intensidade do sinal em 612 nm em intervalos de 1 segundo, durante 4 horas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Inspeção visual das amostras sob radiação UV

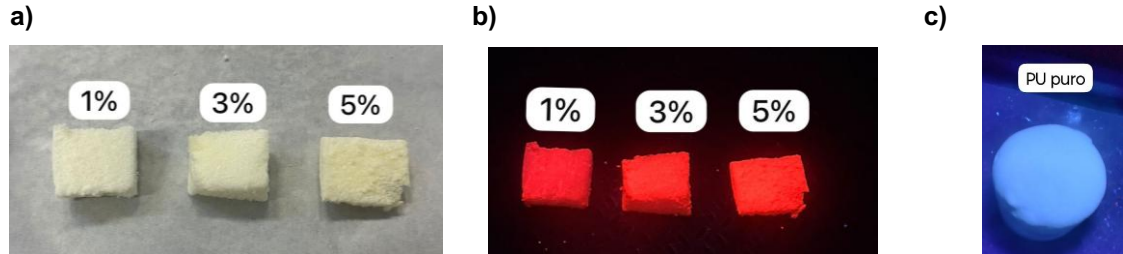
Através da excitação na região UV (365 nm), observou-se mudanças nítidas e distintas de cor das Eu-PU's a olho nu (Figura 11 e Figura 12). As Eu-PU's mostraram intensa emissão de luz na região do vermelho, e com o incremento da porcentagem do complexo (3 e 5 % m/m), esta emissão foi intensificada.

Figura 11. a) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob luz ambiente. b) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV. c) Foto da amostra de Poliuretano puro (PU) sob excitação na região do UV.



Fonte: Aatoria Própria (2025)

Figura 12. a) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob luz ambiente. b) Foto das amostras de Eu-PU's em porcentagens 1, 3 e 5 % do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV. c) Foto da amostra de Poliuretano puro (PU) sob excitação na região do UV.



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 13. Comparativo das amostras de Eu-PU's dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ sob excitação na região do UV.



Fonte: Autoria própria (2025)

Visualmente, observou-se que a espuma que contém o complexo de Eu^{3+} com o ligante tta apresenta emissão mais intensa se comparada a que apresenta complexo com ligante bmdm, isso pode ser relacionado a eficiência do processo de transferência de energia do ligante para o íon európio (Eu^{3+}), ou seja, do efeito antena. O ligante tta apresenta em sua estrutura átomos de flúor eletronegativos que estabilizam orbitais π^* do sistema conjugado ($\text{C}=\text{O}$), apresentando maior rigidez estrutural e menor tendência por perdas não radiativas. Já o complexo com o ligante bmdm, possui átomos com menor eletronegatividade e, portanto, menos eficaz na estabilização destes orbitais, formando estruturas mais flexíveis, que podem favorecer vibrações internas que dissipam energia antes que o íon Eu^{3+} emita luz, classificadas como decaimentos não radiativos. (EBERT, 2025).

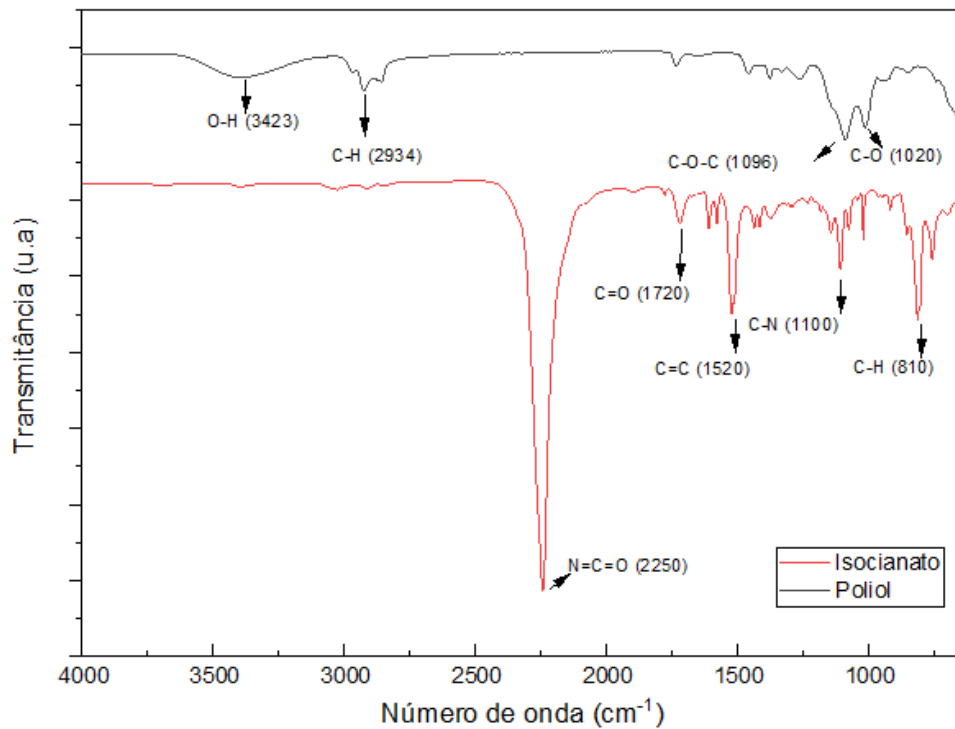
6.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A análise dos espectros de FT-IR foi realizada comparando-se as bandas de absorção observadas com as atribuições de grupos funcionais reportadas na literatura.

6.2.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da Espuma de Poliuretano (PU)

Nos espectros de FTIR dos precursores da espuma de poliuretano (PU) observou-se, para o diisocianato de 4,4´difênil metano (MDI), a presença de uma banda característica em 2250 cm^{-1} , referente ao grupamento NCO e em 1520 cm^{-1} referente à ligação C=C do anel aromático. Já no espectro do polioliol formulado apresentou-se banda característica em 3423 cm^{-1} relativa à ligação OH e banda em 1096 cm^{-1} referente à ligação C-O-C do grupo éter, indicando que o polioliol utilizado pertence a classe polioliol-poliéter, muito comum na preparação de espumas rígidas. (CAKIR, S. 2018; KHERROUB, D. E. 2013).

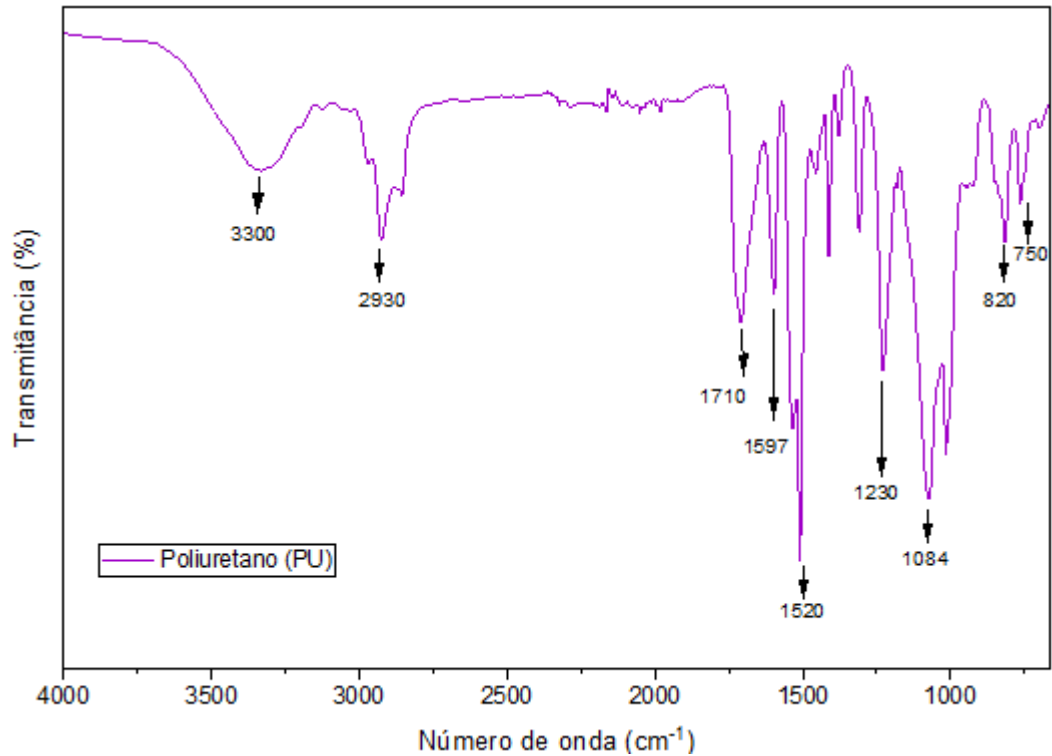
Figura 14. Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) dos reagentes diisocianato de 4,4'-difeníl metano e poliál formulado.



Fonte: Autoria própria (2025)

Após a polimerização, foi realizada a análise do espectro da espuma de PU sintetizada, no qual foi verificado uma banda próxima a 3300 cm^{-1} referente a interação N-H da ligação uretânica (WANG et al., 2015) e em 1710 cm^{-1} de carbonila uretânica (TANOBE, 2007). Na região de 1084 cm^{-1} encontra-se a banda característica da vibração em 1084 cm^{-1} referente ao grupo C-O-C também presente na estrutura do poliuretano.

Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) da espuma de poliuretano sintetizada.



Fonte: Autoria própria (2025)

A Tabela 5 especifica as bandas de absorção observadas, compatíveis com o espectro da amostra de poliuretano (PU) e seus precursores reportados na literatura (CAKIR, S. 2018).

Tabela 5. Principais bandas de absorção do poliuretano e suas atribuições.
Principais bandas de absorção do poliuretano e suas atribuições.

ν / (cm ⁻¹)	Atribuições
3423	Hidroxila (O-H)
3300	Estiramento simétrico (N-H)
2934	Vibrações de estiramento (C-H)
2930	Estiramento simétrico e assimétrico (-CH ₂)
2250	Grupamento (N=C=O)
1710	Carbonila uretânica (C=O)
1597	Vibração de anel benzênico (C=C)
1520	Vibrações de flexão no plano de ligações (N-H)
1380	Estiramento simétrico (CH ₃)
1230	Estiramento assimétrico C-O

1100	Vibrações de estiramento (C–N)
1096	Grupamento éter (C-O-C)
1084	Estiramento C-O-C
820-750	Deformações simétricas e assimétricas (C-H) fora do plano do anel aromático

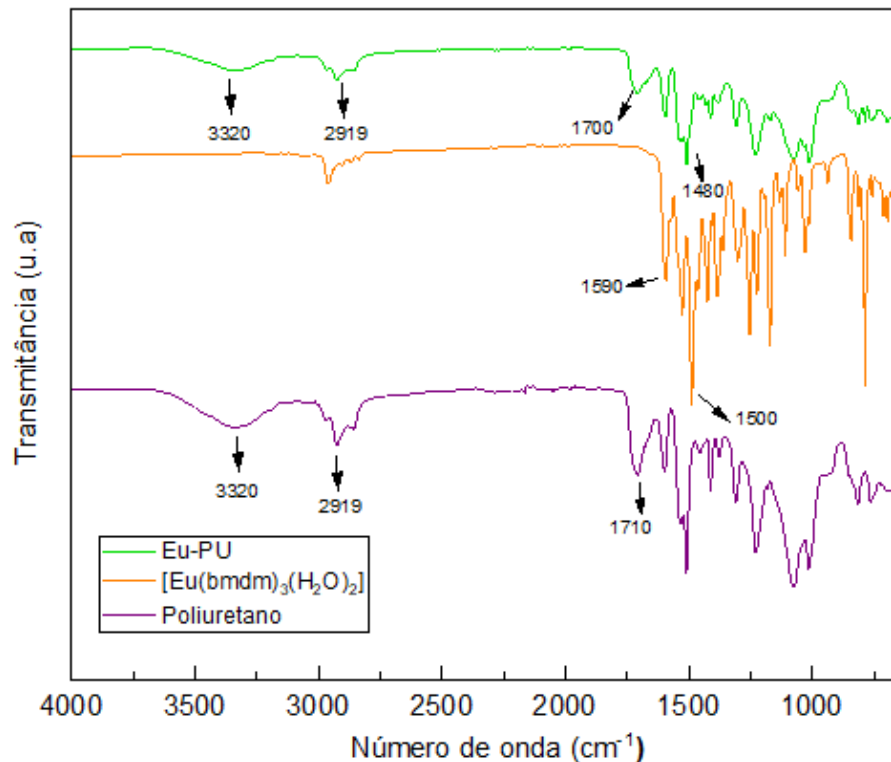
Fonte: Autoria Própria (2025)

Através da análise dos espectros de FTIR, foi possível validar a reação de polimerização, confirmando a formação da estrutura polimérica prevista.

6.2.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do compósito Eu-PU

Os espectros na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, da espuma de poliuretano pura (PU) e da combinação complexo/espuma (Eu-PU), cuja concentração escolhida foi a de 5 % m/m, podem ser observados através da Figura 16.

Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos precursores e compósito Eu-PU 5 % $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m.



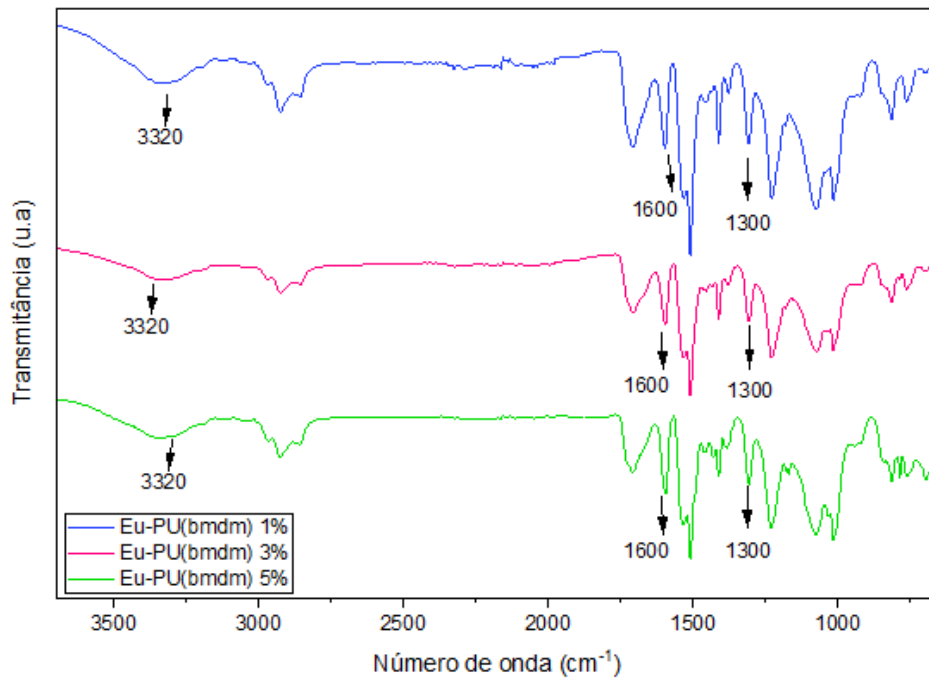
Fonte: Autoria Própria (2025)

O espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta bandas na região de 1590 cm^{-1} , com perfil estreito, que estão relacionadas aos modos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação C=O no tautômero ceto e C-O do enol do ligante beta-dicetona (SCAPOLAN *et al.*, 2021). Um indicativo do modo de coordenação pelo íon enolato é a presença de bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ intensas na região de $1550\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ no espectro do complexo. Estas bandas também são encontradas na Eu-PU sintetizada, indicando a presença do complexo no poliuretano.

A interação do complexo com a matriz de poliuretano, na obtenção das Eu-PU, pode ser confirmada pela presença da banda atribuída ao estiramento da ligação (N-H) em 3320 cm^{-1} , observada tanto no espectro da espuma quanto no da Eu-PU sintetizada, mas ausente no complexo puro. Além disso, a presença da banda de C=O na região de 1700 cm^{-1} na Eu-PU indica a interação desses grupos e a combinação das características dos precursores. No espectro da Eu-PU, também se observam, na região de $2950\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$, estiramentos simétricos e assimétricos do grupo $(-\text{CH}_2)$, característicos do poliuretano.

Os comparativos das três Eu-PU's sintetizadas encontram-se na Figura 17, onde foi possível observar espectros muito semelhantes, uma vez que apresentam a mesma composição, variando-se apenas a concentração de complexo.

Figura 17. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos Eu-PU's com diferentes porcentagens de complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 %) m/m.



Fonte: Autoria Própria (2025)

A tabela 6 especifica as bandas observadas, compatíveis com o espectro das amostras de Eu-PU's e seus precursores reportados na literatura (CAKIR, S. 2018; SCAPOLAN *et al.*, 2021).

Tabela 6. Principais bandas de absorção dos precursores e compósito Eu-PU's e suas atribuições.

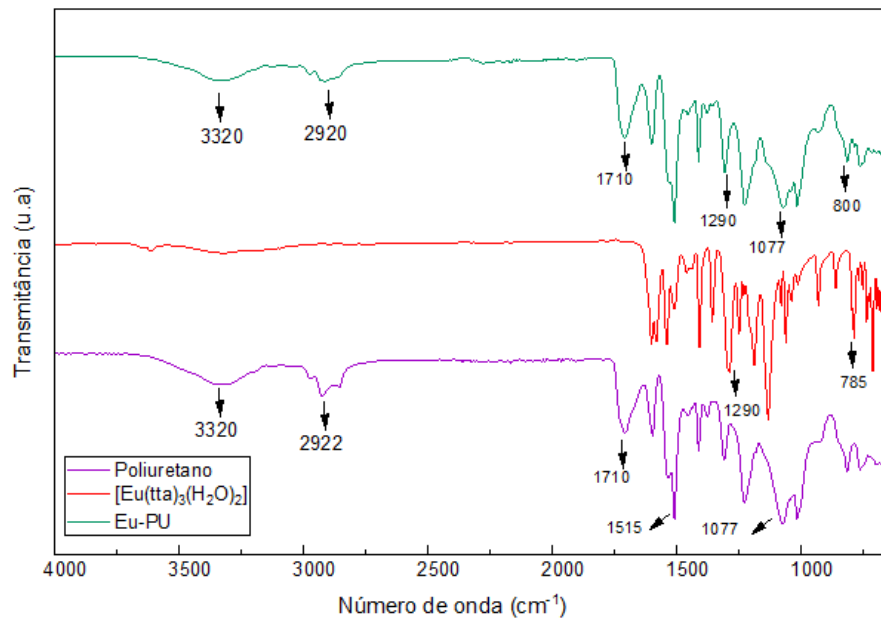
ν / (cm^{-1})	Atribuições
3400-3200	Banda associada ao grupo N-H do poliuretano
2950-2850	Estiramento C-H de cadeias metílicas ou metileno
1710	Carbonila uretânica (C=O)
1590	Modos vibracionais associadas ao tautômero ceto (C=O)
1550-1500	Bandas associada a ligação (C=C)

Fonte: Autoria própria (2025)

6.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) do compósito Eu-PU e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os espectros na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, da espuma de poliuretano (PU) e da combinação complexo/espuma (Eu-PU), cuja concentração escolhida foi a de 5 % m/m podem ser observados através da Figura 18.

Figura 18. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos precursores e compósito Eu-PU 5 % $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m.



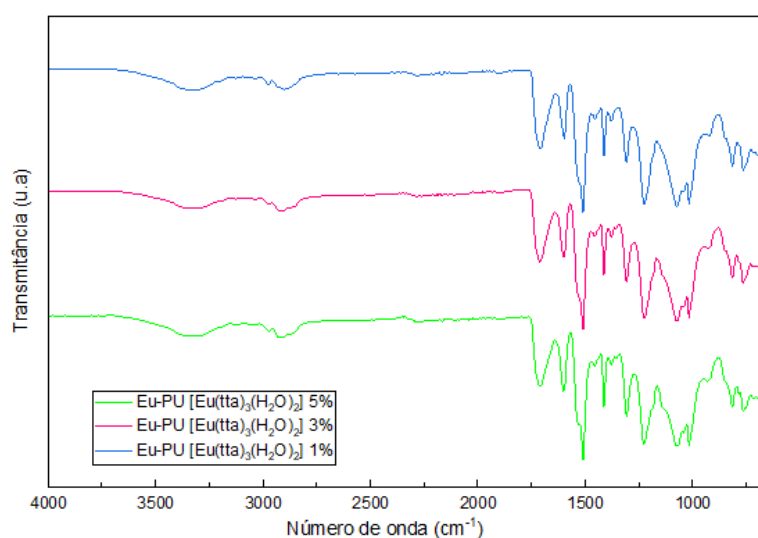
Fonte: Autoria Própria (2025)

A presença da banda de (N-H) característica da ligação uretânica em 3320 cm^{-1} na Eu-PU sintetizada, confirma a formação das ligações características do poliuretano. Como não foi observado deslocamento dessa banda em relação ao PU puro, infere-se que a inserção do complexo de európio não promoveu alterações significativas nas ligações uretânicas detectáveis por FTIR. Na estrutura do complexo tem-se banda na região de $1100\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, que é característica de grupo trifluormetil (C-F_3) presente no ligante tta e em 785 cm^{-1} do estiramento (C-S). Estas bandas também são encontradas na Eu-PU sintetizada, indicando que houve interação do complexo ao poliuretano. (LIANG, 2022). No espectro da Eu-PU, também se

observam, na região de 2950–2850 cm^{-1} , estiramentos simétricos e assimétricos do grupo ($-\text{CH}_2$), característicos do poliuretano e bandas de C=O na região de 1700 cm^{-1} sugerindo combinação das características dos precursores.

Os comparativos das três Eu-PU's sintetizadas com complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ encontram-se na Figura 19. Observa-se semelhança entre as bandas, indicando que, independentemente da variação na proporção do complexo incorporado, não se verificam alterações significativas nas principais atribuições do espectro.

Figura 19. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos Eu-PU's com diferentes porcentagens de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 %) m/m.



Fonte: Autoria Própria (2025)

A tabela 7 especifica as bandas observadas, compatíveis com o espectro das amostras de Eu-PU's com complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e seus precursores reportados na literatura (KHERROUB, D. E. 2013; LIANG *et al.*, 2022).

Tabela 7. Principais bandas de absorção dos precursores e compósito Eu-PU's % $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ m/m e suas atribuições.

ν / (cm^{-1})	Atribuições
3200-3400	Banda associada ao grupo N-H do poliuretano
2950–2850	Estiramento C-H de cadeias metílicas ou metileno
1710	Carbonila uretânica (C=O)
1515	Vibrações de flexão no plano de ligações (N-H)
1100-1300	$\nu(\text{C}-\text{F}_3)$ trifluormetil

1077

Estiramento C-O-C

650-850

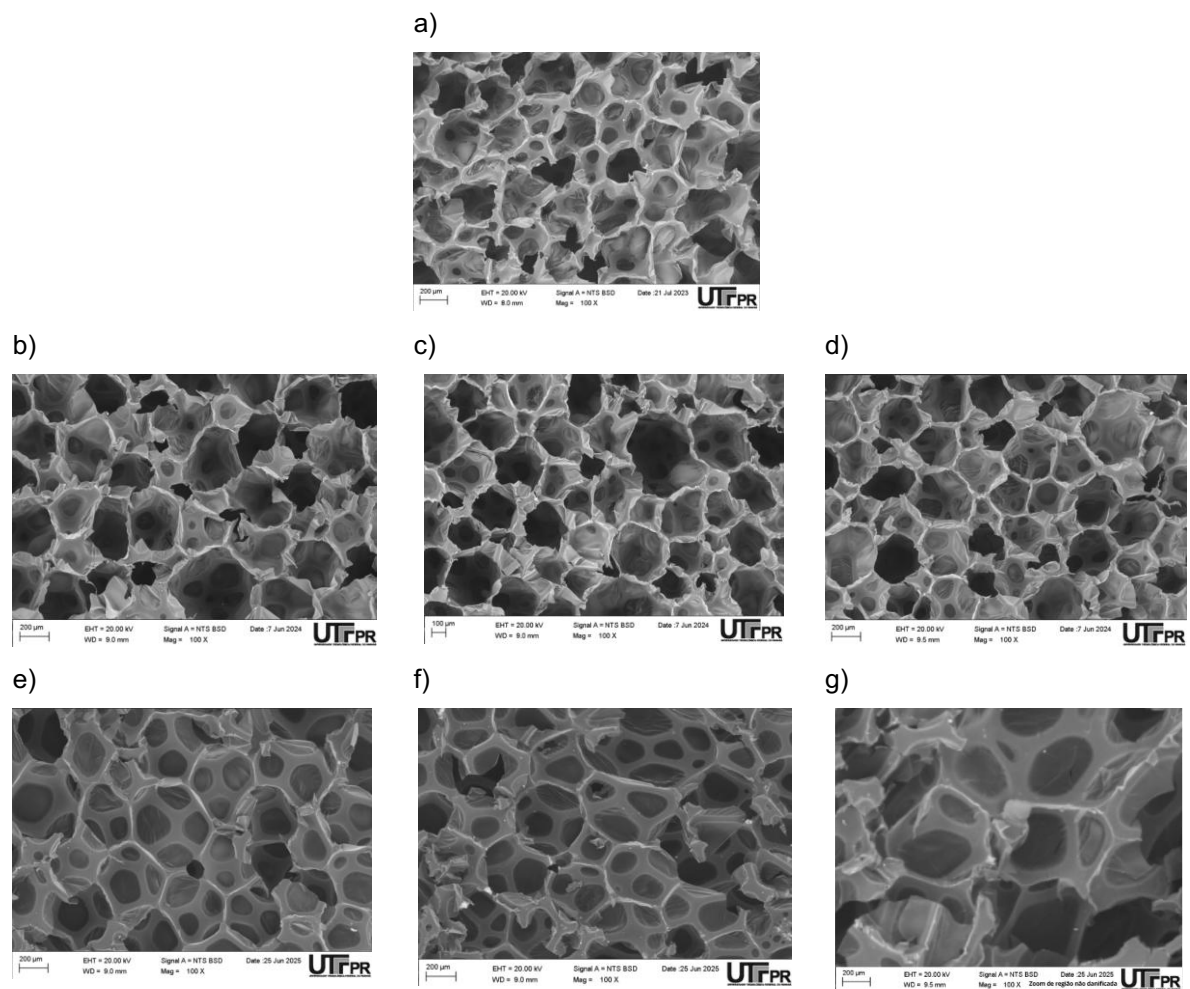
(C-S) estiramento (Tioésteres, tioís, tioéteres)

Fonte: Autoria Própria (2025)

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da caracterização por microscopia eletrônica de varredura, obteve-se imagens de alta resolução da superfície das amostras, conforme Figura 20.

Figura 20. Comparação de morfologia dos compostos luminescentes variando-se as porcentagens dos complexos $[Eu(bmdm)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (1, 3 e 5 % m/m) por microscopia eletrônica de varredura, Mag= 100X. a) PU puro b) Eu-PU(bmdm) 1 % c) Eu-PU(bmdm) 3 % d) Eu-PU(bmdm) 5 % e) Eu-PU(tta) 1 % f) Eu-PU(tta) 3 % g) Eu-PU(tta) 5 %

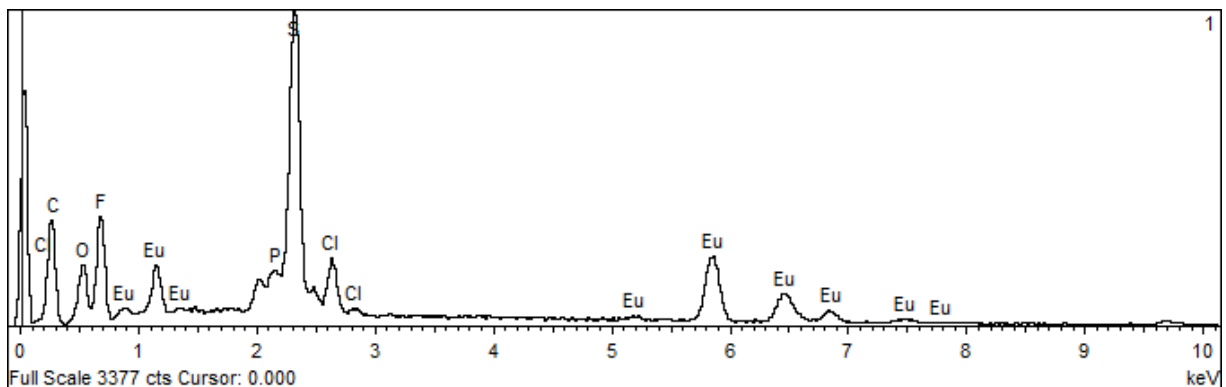


Fonte: Autoria própria (2025)

A análise morfológica forneceu informações sobre a formação e homogeneidade das células das amostras de PU. Observou-se que a presença dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ não interferiu na formação e abertura das células, conforme evidenciado pela característica esférica nas imagens. As células apresentaram diâmetros na faixa de 100 a 200 micrômetros, indicando que a estrutura porosa foi mantida mesmo na presença do complexo.

A composição química foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (Figura 21). Para amostras da espuma contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, os resultados indicaram abundância de enxofre e flúor, pertencentes aos ligante tta e o elemento európio correspondente ao centro metálico do complexo inserido na espuma.

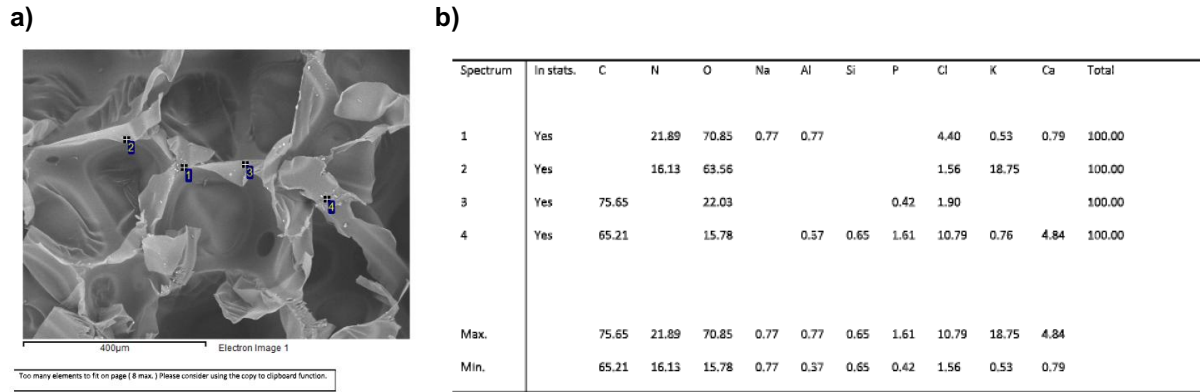
Figura 21. Elementos químicos presentes no compósito de Eu-PU $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e suas respectivas bandas de energia, por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: Autoria Própria (2025)

A análise por EDS foi realizada nas espumas contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, contudo, não foram identificados sinais correspondentes ao elemento európio (Figura 22). Este resultado pode estar relacionado à natureza dos ligantes coordenados ao íon metálico, uma vez que os ligantes bmdm podem apresentar estrutura que dificultam a exposição do Eu, encobrendo seus sinais característicos. Além disso, a distribuição e a forma de incorporação do complexo na matriz polimérica podem ter influenciado a análise, uma vez que o EDS é uma técnica limitada à superfície da espuma e o Eu^{3+} pode estar presente em regiões mais internas.

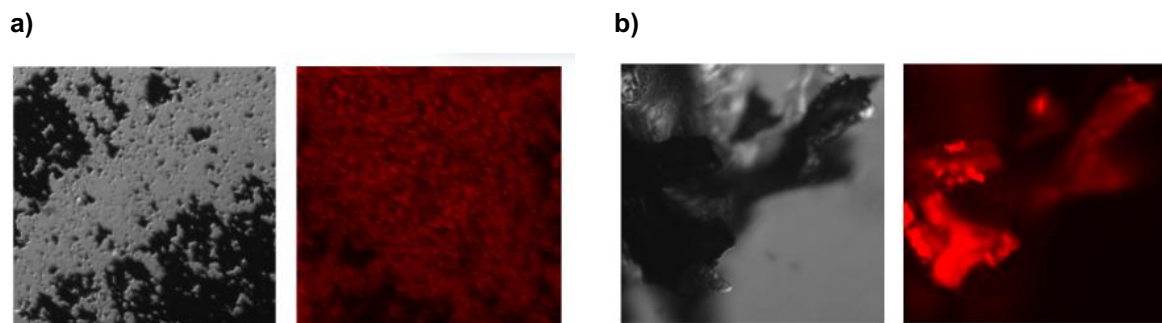
Figura 22. (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando os pontos de análise selecionados para Eu-PU (bmdm). (b) Composição química elemental (em % em massa) obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) nos pontos indicados na micrografia.

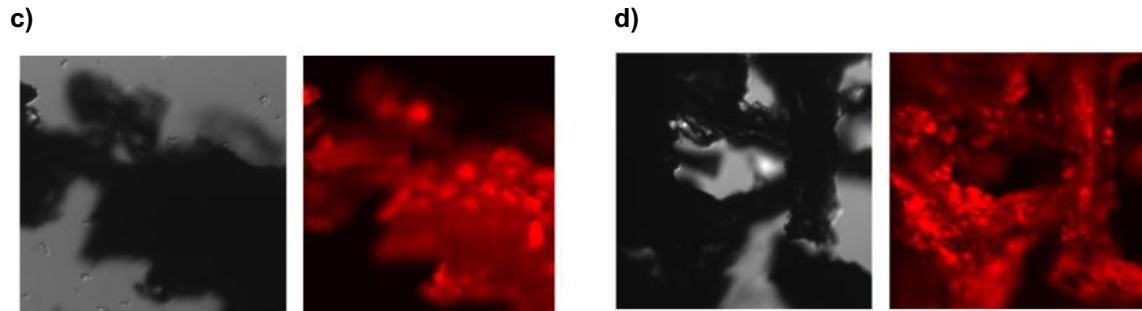


Fonte: Autoria Própria (2025)

Para avaliar propriedades ópticas do material contendo o ligante bmdm, complementou-se a análise com as imagens de microscopia confocal do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do compósito (espuma+complexo). As imagens foram adquiridas empregando um comprimento de onda do laser em 405 nm, com ganho de 10x. As imagens da Figura 23, foram obtidas na ausência do laser e sob a incidência da radiação laser. Identifica-se que amostras exibiram emissão na região do vermelho e a luminescência foi atribuída ao íon európio, uma vez que espumas de poliuretano puras não apresentam emissão (SU, YAN, 2019).

Figura 23. Imagens de Microscopia confocal das amostras de Eu-PU's e complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ antes e após incidência de radiação UV respectivamente. a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ b) Eu-PU (bmdm) 1 % c) Eu-PU(bmdm) 3 % d) Eu-PU(bmdm) 5 %.





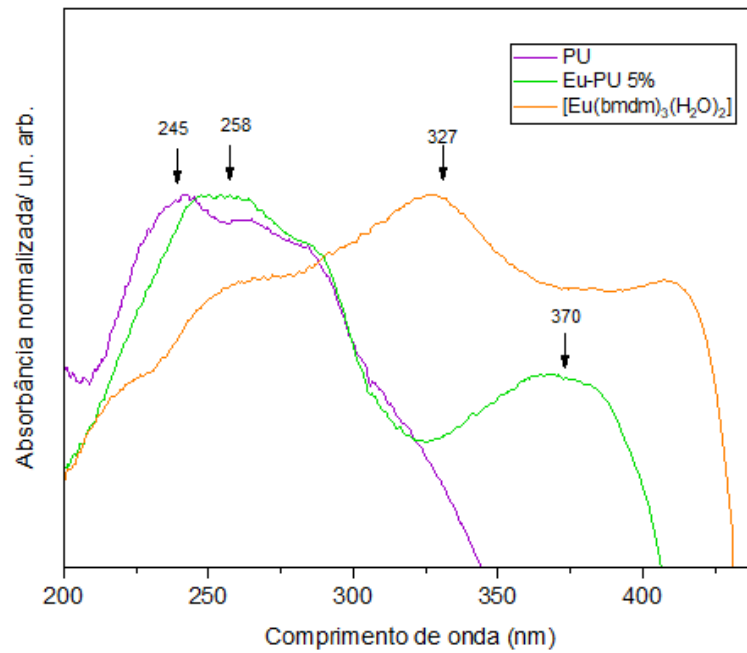
Fonte: Aatoria Própria (2025)

6.4 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para a espuma PU, compostos de coordenação e compósitos Eu-PU's estão apresentados na Figura 24 e Figura 25. Para efeito de comparação escolheu-se os compósitos contendo 5 % m/m de complexo.

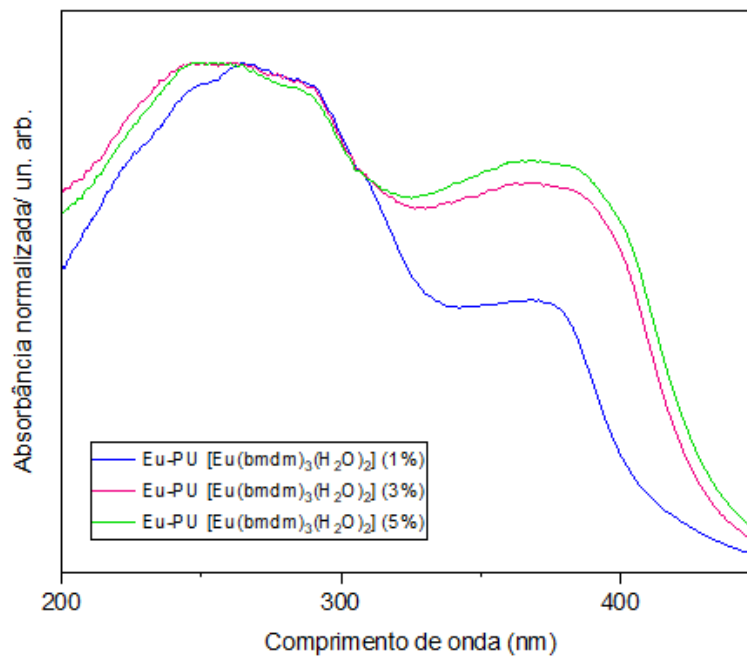
Observou-se banda de absorção para o poliuretano em 245 nm, e banda em 327 nm para o $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Já para o compósito luminescente Eu-PU 5 %, foram observadas duas bandas em 258 e 370 nm, cujos deslocamentos sugerem interação do complexo com a espuma PU. (SCAPOLAN et al., 2021; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Observa-se na Figura 27, que para a amostra Eu-PU 1 %, o máximo de absorção está associado à estrutura do complexo apresenta menor intensidade, o que pode ser atribuído à menor concentração do complexo em relação às amostras contendo 3 e 5 %. A mesma semelhança entre o espectro de composto de coordenação foi observada no trabalho de Oliveira, 2020.

Figura 24. Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, espuma de poliuretano (PU) e Eu-PU (bmdm) 5 %.



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 25. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de Eu-PU's contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes porcentagens (1 ,3 e 5 %).

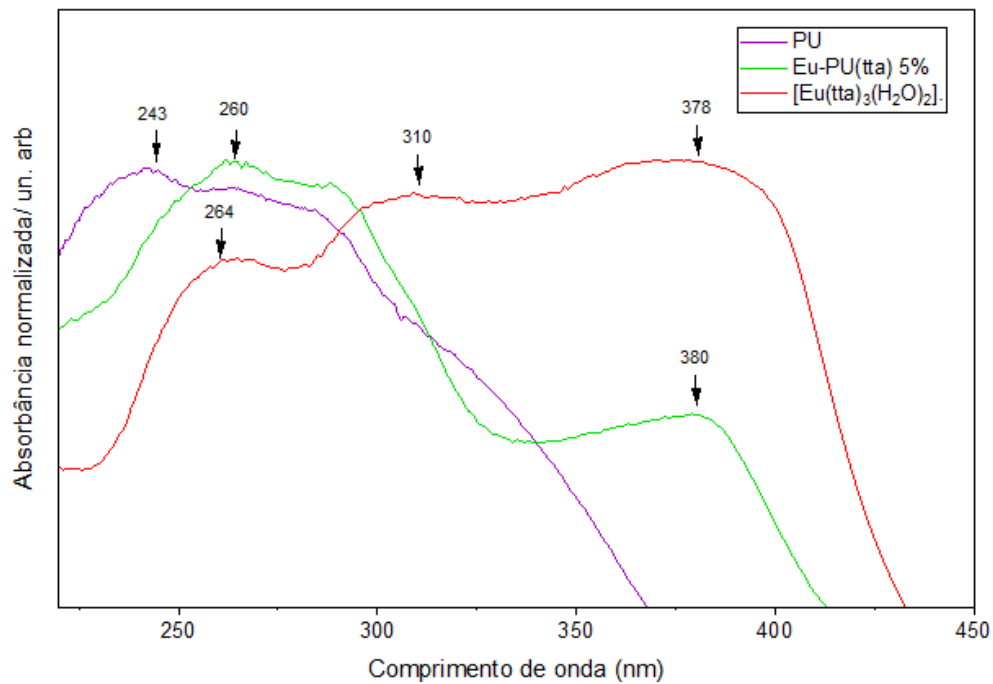


Fonte: Autoria própria (2025)

Analisando-se dados de absorbância para o ligante tta (Figura 26), observou-se três bandas para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, sendo elas em 264 nm, 310 nm e

378 nm. Se comparados ao compósito luminescente Eu-PU(tta) 5 %, percebe-se duas bandas em 260 e 380 nm. Estes deslocamentos permitem concluir a combinação de características do complexo e da espuma PU, caracterizando assim a interação formada entre os precursores.

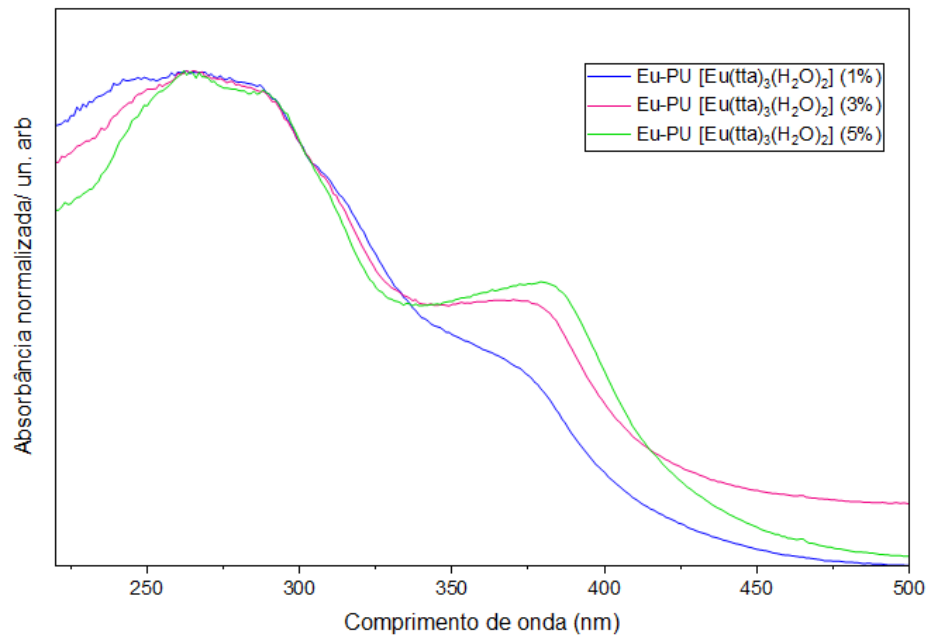
Figura 26. Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, espuma de poliuretano (PU) e Eu-PU(tta) 5 %.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Observa-se na Figura 27 que a intensidade das bandas aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração do complexo nas espumas, especialmente para a banda localizada em torno de 370 nm, atribuída à presença do complexo.

Figura 27. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de Eu-PU's contendo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes porcentagens (1, 3 e 5 %).

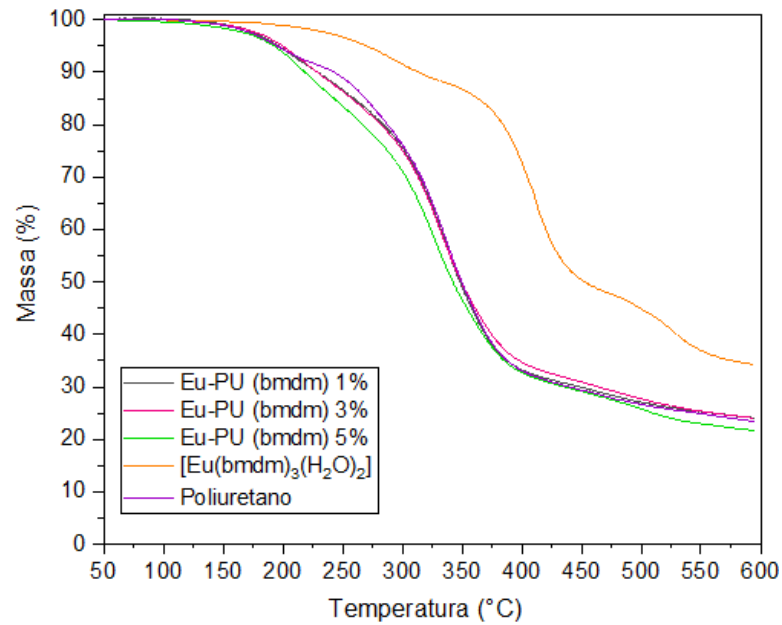


Fonte: Autoria Própria (2025)

6.5 Análise Térmica (TGA)

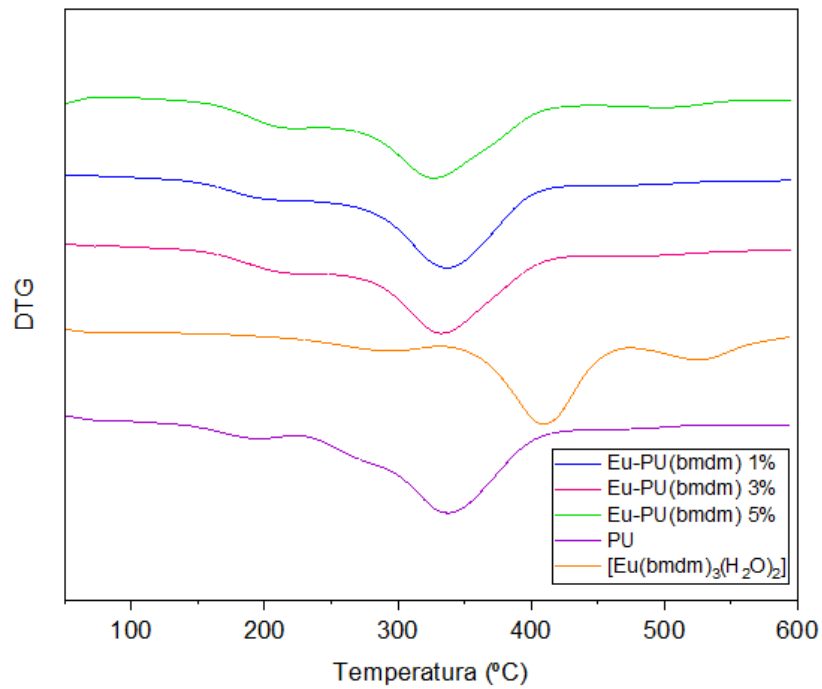
A análise termogravimétrica (TGA) envolve o monitoramento e a medição da variação de massa da amostra com a temperatura, permitindo avaliar a estabilidade térmica do material e identificar possíveis processos de degradação. Com isso, foram registradas as curvas para os complexos, espuma de poliuretano pura e para os compósitos com proporções 1, 3 e 5 % m/m de $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 28). Avaliou-se a DTG (Termogravimetria Derivada) para evidenciar etapas em que ocorrem a degradação térmica para as amostras (Figura 29).

Figura 28. Comportamento de decomposição térmica de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).



Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 29. Curva de DTG das amostras de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).



Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 8. Valores de temperatura *onset*, *endset* e máxima de perda de massa das amostras de Eu-PU's(bmdm).

Amostra	Etapa	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{máx} (°C)
PU	1	174	238	193
	2	305	394	338
[Eu(bmdm) ₃ (H ₂ O) ₂]	1	376	464	411
	2	464	553	530
Eu-PU (bmdm) 1 %	1	174	285	215
	2	313	391	337
Eu-PU (bmdm) 3 %	1	201	293	222
	2	315	393	335
Eu-PU (bmdm) 5 %	1	189	296	222
	2	314	393	331

Fonte: Aatoria Própria (2025)

Verificou-se que o comportamento de decomposição térmica de todas as Eu-PU's foi muito semelhante. As temperaturas de *onset*, *endset* e *máx* estão apresentadas na tabela 8. De acordo com a literatura, os poliuretanos costumam apresentar dois ou três eventos térmicos, que dependem da sua composição (WANG, *et al.* 2015). Para o PU puro são observados dois eventos de degradação, sendo um na faixa de (174-238 °C) e outro em (305-394 °C).

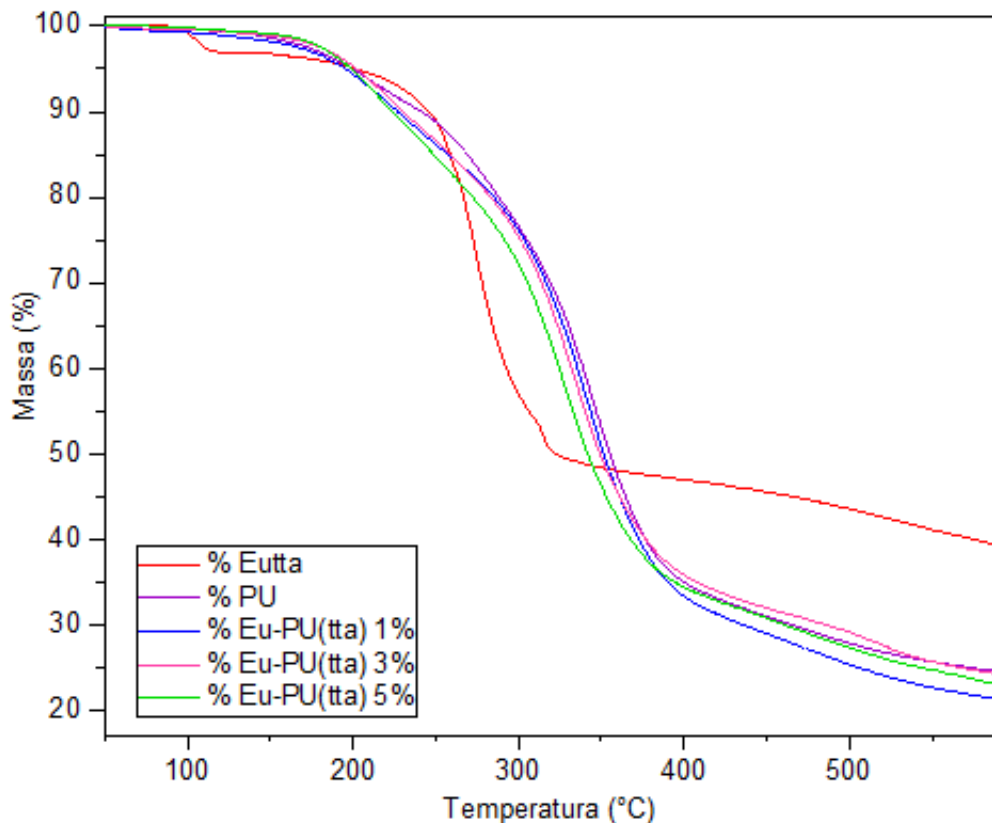
Os dados dos compósitos Eu-PU's indicam aumento na estabilidade térmica da espuma após a interação com o complexo [Eu(bmdm)₃(H₂O)₂]. Observa-se maior contribuição nas temperaturas de *endset* do primeiro evento térmico, com incrementos de 47 a 58 °C, o que evidencia que o complexo favorece a elevação da estabilidade térmica. Esse comportamento está em concordância com o reportado na literatura, na qual a incorporação de complexos de Eu³⁺ em matrizes poliméricas não compromete significativamente essa propriedade (GAO *et al.*, 2023).

A temperatura em torno de 174 °C das Eu-PU's corresponde a decomposição das moléculas coordenadas de água, ligações uretânicas e dos segmentos rígidos da estrutura polimérica, enquanto para a segunda decomposição, em temperaturas superiores a 300°C, tem-se degradação do polioli (devido ao rompimento de ligações dos grupos éteres), envolvendo também

degradação parcial do ligante bmdm. (JIAO, L. *et al.* 2013). Tem-se como resíduo final à formação do óxido metálico (Eu_2O_3) não volátil. (GAO, *et al.* 2023).

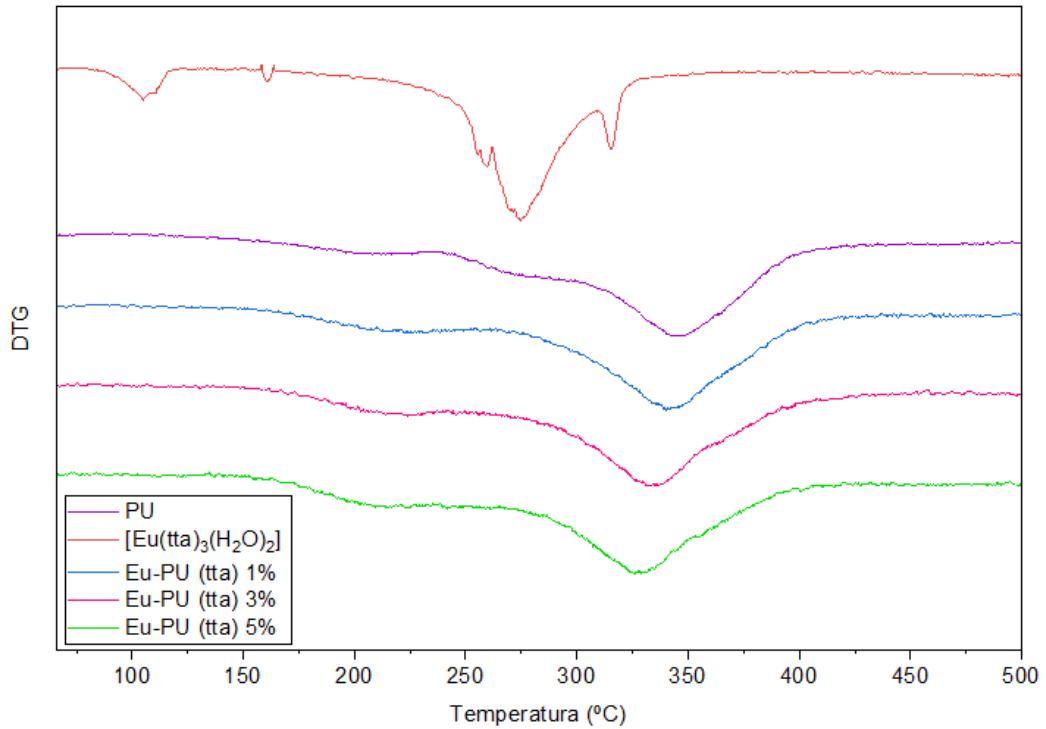
Verificou-se redução de cerca de 22 % da massa para a primeira decomposição das amostras de Eu-PU's e 43 % para a segunda perda. Já para o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, tem-se redução de 15 % de massa em sua primeira etapa e 35 % na segunda. Para o poliuretano puro, observa-se redução de 10 % de massa inicialmente, seguida da perda de 57 %. No entanto, observa-se que para a segunda etapa, a perda de massa das Eu-PU's é reduzida em 14 pontos percentuais em contraste com o observados no PU puro, evidenciando que o complexo contribui para a maior estabilidade da matriz polimérica durante a degradação principal.

Figura 30. Comportamento de decomposição térmica de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Figura 31. Curva de DTG das amostras de Eu-PU's variando-se porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1, 3 e 5 % m/m).



Fonte: Autoria Própria (2025)

Tabela 9.

Tabela 9. Valores de temperatura onset, endset e máxima de perda de massa das amostras de Eu-PU's(tta).

Amostra	Etapa	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{máx} (°C)
PU	1	174	238	193
	2	305	394	338
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1	100	114	106
	2	236	320	276
Eu-PU (tta) 1 %	Única	288	397	337
Eu-PU (tta) 3 %	Única	288	391	335
Eu-PU (tta) 5 %	Única	293	397	328

Fonte: Autoria Própria (2025)

O termograma permitiu identificar a temperatura inicial de degradação do material (*onset*), ou seja, a temperatura que corresponde ao início extrapolado do

evento térmico. A *onset* da espuma pura foi de 174 °C. Após a formação do compósito com complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, observou-se elevação da temperatura inicial de degradação para 288 °C nas amostras contendo 1 e 3 % de complexo, e para 293 °C da espuma com 5 %. Essa mudança no início da degradação está associada ao aumento da estabilidade térmica dos compósitos. (Zhang, *et al.*, 2022). Verificou-se redução de cerca de 20 % da massa para a primeira decomposição das amostras de Eu-PU's e 45 % para a segunda perda. Já para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, tem-se redução de 4 % de massa em sua primeira etapa e 46 % para a segunda. Os resultados foram semelhantes ao apresentado com o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde observa-se que para a segunda etapa, a perda de massa das Eu-PU's é reduzida em contraste com o observados no PU puro, evidenciando que ambos os complexos contribuem para a maior estabilidade da matriz polimérica durante a degradação principal.

Verificou-se que a presença do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ possibilitou maior contribuição para a estabilidade térmica da espuma PU se comparado ao complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Este comportamento pode ser atribuído à maior afinidade do tta com a matriz polimérica, favorecendo interações mais eficazes e uma dispersão mais homogênea. Em comparação com dados da literatura, observa-se que compósitos de poliuretano contendo complexos de térbio (Tb-PU) apresentaram perda de massa de aproximadamente 76,2% no segundo evento térmico, enquanto as Eu-PU's analisadas neste trabalho exibiram menor degradação nessa etapa, evidenciando estabilidade térmica superior. (SU, YAN *et al.* 2019).

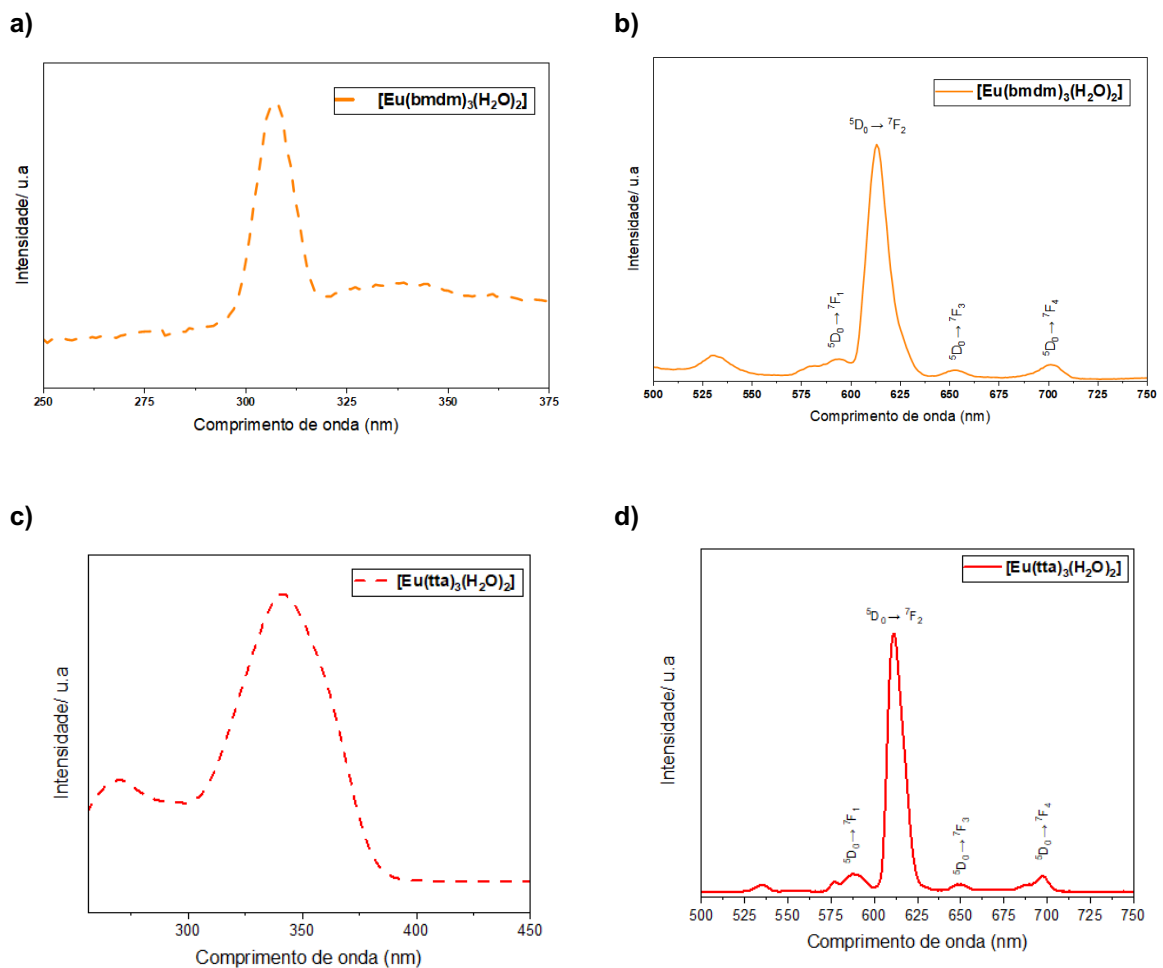
6.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência permite investigar materiais que emitem luz após serem excitados por uma fonte luminosa e estudar suas propriedades eletrônicas e estruturais.

Com relação ao espectro de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, observa-se na Figura 32, transições características de complexos de Eu^{3+} , com transição de maior intensidade sendo a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, denominada de hipersensível, em 613 nm. Constata-se também as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ em aproximadamente, 593 nm, 653 nm e 702 nm, respectivamente. No

espectro de excitação identifica-se uma banda mais alargada, que é característica da presença de ligantes orgânicos, os principais responsáveis pela absorção da radiação na região, atuando como antena na absorção e transferência de energia. Esse processo ocorre por meio da excitação eletrônica dos ligantes, seguida pela transferência de energia não radiativa para os níveis emissivos do Eu^{3+} , resultando na intensificação da luminescência característica do íon. (BINNEMANS, 2015).

Figura 32. Espectros de a) Excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, b) Emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, c) Excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, d) Emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

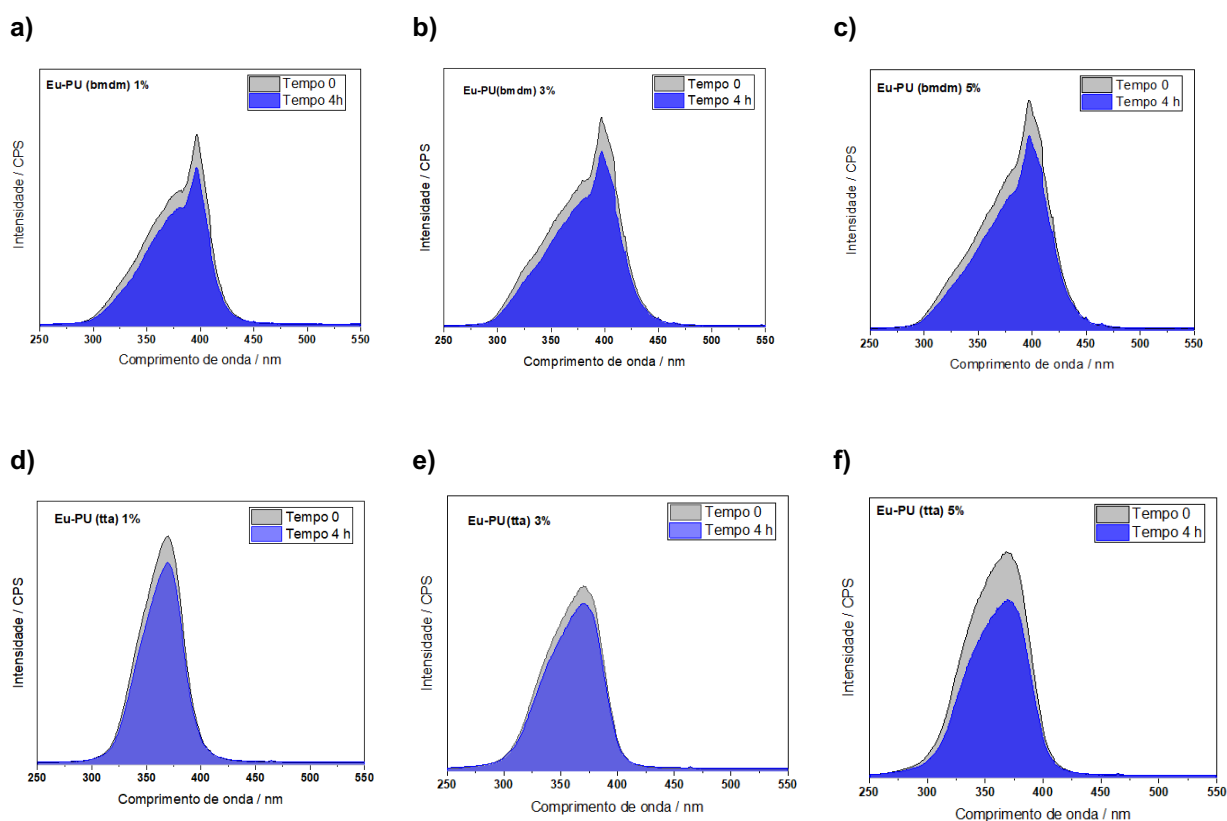


Fonte: Autoria Própria (2025)

6.6.1 Espectros de Excitação, Emissão e Fotodegradação de Eu-PU's

Comportamentos similares aos dos complexos foram observados para os compósitos Eu-PU's. No entanto, os espectros de excitação (Figura 33) mostram, em todos os casos, um alargamento ainda mais proeminente, provenientes de transições do tipo $S_1 \leftarrow S_0$ da parte orgânica do polímero PU.

Figura 33. Espectros de excitação de Eu-PU's obtidos nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %. (Excitação em 369nm).



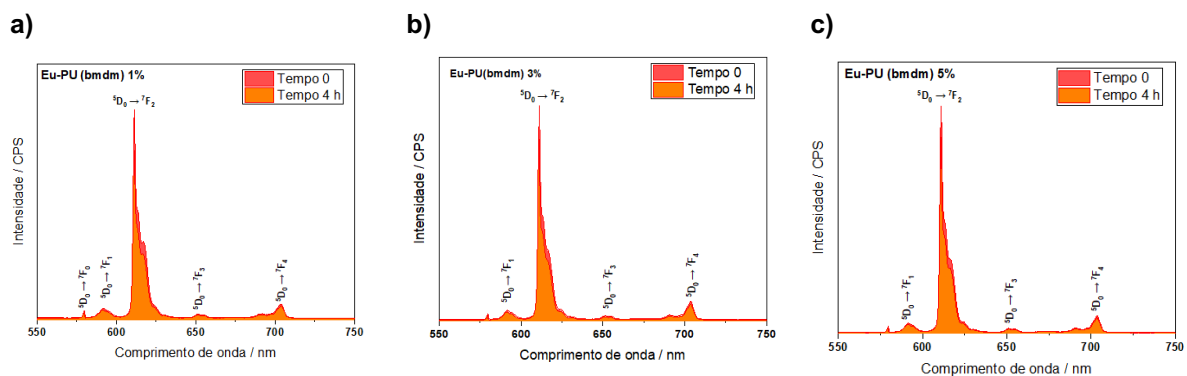
Fonte: Autoria Própria (2025)

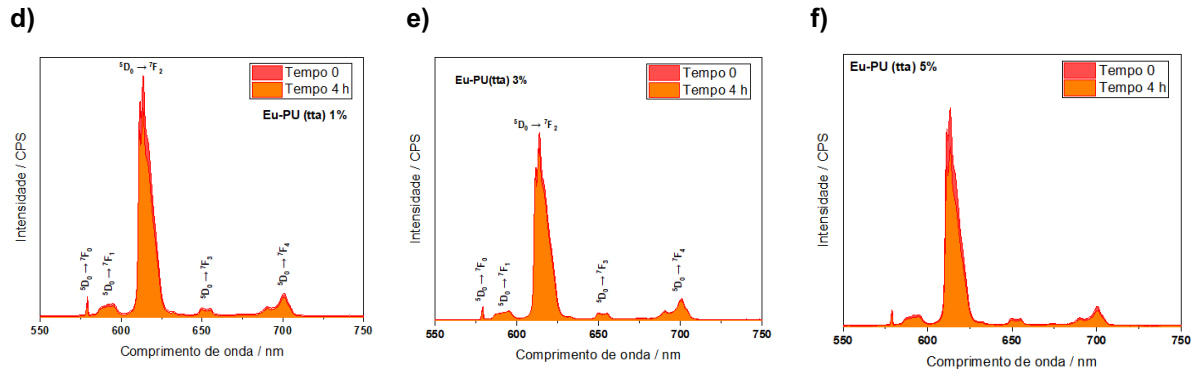
Os espectros de absorção após 4 horas de exposição à radiação UV indicam que os compósitos contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentam maior estabilidade a fotodegradação, visto que a redução na absorção foi menos significativa, em cerca de 15,8% mesmo após o tempo de irradiação. Esse comportamento pode estar associado a uma melhor dispersão e interação do complexo com a matriz polimérica, conferindo proteção contra a degradação por radiação UV.

Para os compósitos contendo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, especialmente na concentração de 5 %, observa-se redução mais acentuada na absorção, em aproximadamente 20,9%. Esse resultado sugere que em proporções maiores, o complexo pode sofrer aglomeração ou apresentar menor afinidade com a matriz, tornando-se mais suscetível à ação da radiação UV. Segundo dados da literatura, altas concentrações de íons luminescentes, como Eu^{3+} , podem resultar em redução da intensidade de absorção, devido à migração de energia entre centros emissores e posterior dissipação não radiativa. (JOHNSON, 2017).

Os espectros de emissão para as Eu-PU's (Figura 34) apresentam bandas características do íon Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{(1,4)}$, indicando que a matriz polimérica não interferiu na emissão do complexo. Além disso, de modo geral, não se observam bandas alargadas nos espectros, o que indica que a presença do polímero não compromete a formação de bandas finas, que é uma característica desejável em sistemas contendo íons Eu^{3+} . Em comparação com os complexos puros, observa-se a presença de todas as bandas correspondentes às transições eletrônicas características do íon Eu^{3+} , sem deslocamentos significativos em seus máximos de emissão, indicando que todas as transições foram preservadas na matriz avaliada.

Figura 34. Espectros de emissão de Eu-PU's obtidos nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %. (Emissão= 612nm e Excitação= 369nm)



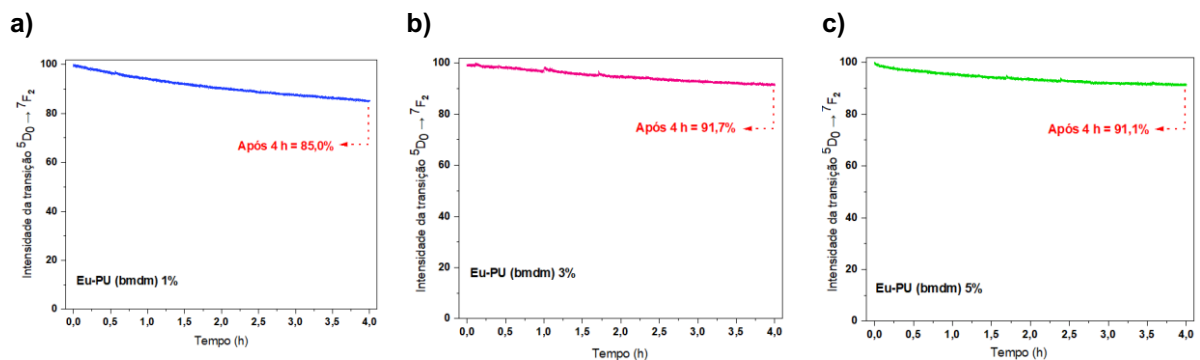


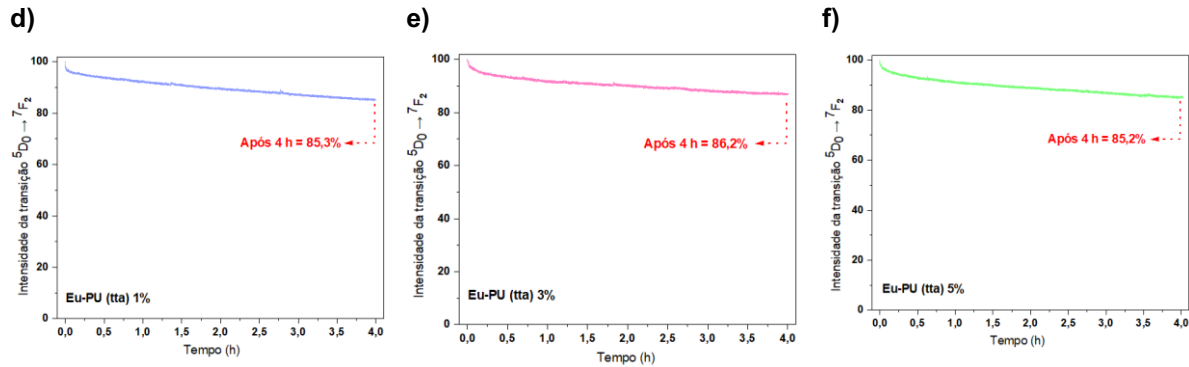
Fonte: Autoria Própria (2025)

Os resultados obtidos nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV possibilitam observar que todas as transições foram mantidas, constatando-se as mesmas posições dos picos, sem alargamento de bandas. A natureza estreita das transições pode ser explicada em decorrência da baixa interação dos orbitais f com o meio externo, o que resulta em baixa modificação das posições relativas dos orbitais envolvidos na transição eletrônica e, conseqüentemente, em bandas mais estreitas. (TANNER, 2013).

Para a determinação das taxas de decaimento considera-se a contribuição de cada transição eletrônica do íon Eu^{3+} . Integra-se cada transição observada no espectro de emissão. Em seguida, realiza-se a razão entre cada área integrada e a área da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, escolhida por ser a transição mais sensível e de emissão mais intensa para o íon Eu^{3+} . (Figura 35).

Figura 35. Curvas de estabilidade das Eu-PU's obtidas nos tempos 0 h e após 4 h de irradiação UV. a) Eu-PU(bmdm) 1 %, b) Eu-PU(bmdm) 3 %, c) Eu-PU(bmdm) 5 %, d) Eu-PU(tta) 1 %, e) Eu-PU(tta) 3 %, f) Eu-PU(tta) 5 %.





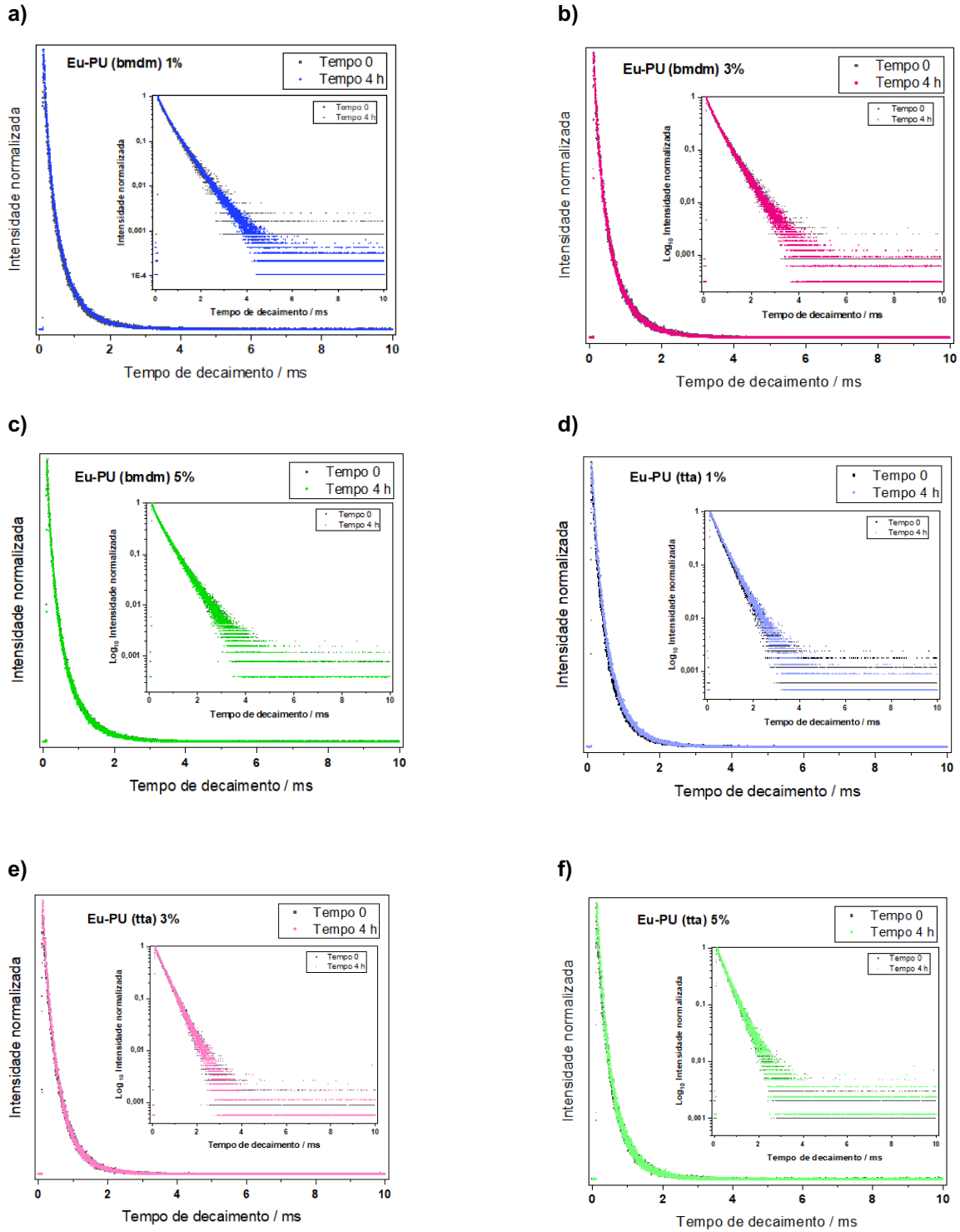
Fonte: Autoria Própria (2025)

Os dados obtidos indicam baixo decaimento de intensidade dos sistemas. Para espumas contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tem-se redução de aproximadamente 15 %, 8,3 % e 8,9 % da intensidade luminescente em Eu-PU's de concentrações 1, 3 e 5 % respectivamente. Já para as espumas sintetizadas com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, a redução da intensidade luminescente foi de aproximadamente 14,7%, 13,8% e 14,8 % para as Eu-PU's com concentrações 1, 3 e 5 % respectivamente. Diante dos resultados, verifica-se que ambos os compósitos apresentam alta estabilidade frente à fotodegradação, especialmente para espumas contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, reforçando a importância da natureza do ligante frente a diferentes exposições. Considerando sua aplicação como marcador luminescente, ambas as espumas apresentam potencial para tal, uma vez que, para este fim, marcadores ópticos normalmente não são expostos a prolongada ou intensa radiação UV como a utilizada nos ensaios realizados.

6.6.2 Tempos de vida de decaimento

As curvas de tempo de vida das Eu-PU's sintetizadas com complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, estão apresentadas na Figura 36. Os valores de tempos de vida foram obtidos através do ajuste exponencial das curvas de decaimento de luminescência.

Figura 36. Curvas de decaimento de luminescência dos compósitos Eu-PU's contendo os complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em diferentes porcentagens (1, 3 e 5 %). a) Eu-PU (bmdm) 1 %. b) Eu-PU (bmdm) 3 %. c) Eu-PU (bmdm) 5 %. d) Eu-PU (tta) 1 %. e) Eu-PU (tta) 3 %. f) Eu-PU (tta) 5 %.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Tabela 10. Tempos de vida de estado excitado, Parâmetros de erro e Grau de ajuste das curvas para os compósitos de Eu-PU's em diferentes porcentagens na espuma (1, 3 e 5 %).

Compósito	Tempo de vida		Erro (+/-)	R ²
	(t, ms)			
	Tempo 0h	Tempo 4h		
Eu-PU (bmdm) 1 %	0,4456	0,4403	0,0007 (t= 0 h)	0,9951 (t= 0 h)
			0,0005 (t= 4 h)	0,9969 (t= 4 h)
Eu-PU (bmdm) 3 %	0,4676	0,4605	0,0006 (t= 0 h)	0,9957 (t= 0 h)
			0,0005 (t= 4 h)	0,9969 (t= 4 h)
Eu-PU (bmdm) 5 %	0,4685	0,4660	0,0005 (t= 0 h)	0,9972 (t= 0 h)
			0,0005 (t= 4 h)	0,9969 (t= 4 h)
Eu-PU (tta) 1 %	0,4297	0,4513	0,0004 (t= 0 h)	0,9981 (t= 0 h)
			0,0004 (t= 4 h)	0,9985 (t= 4 h)
Eu-PU (tta) 3 %	0,4493	0,4431	0,0005 (t= 0 h)	0,9976 (t= 0 h)
			0,0004 (t= 4 h)	0,9984 (t= 4 h)
Eu-PU (tta) 5 %	0,4428	0,4393	0,0005 (t= 0 h)	0,9972 (t= 0 h)
			0,0005 (t= 4 h)	0,9966 (t= 4 h)

Fonte: Autoria Própria (2025)

Os valores de tempo de vida obtidos através das curvas de decaimento para as Eu-PU's confirmam a influência dos ligantes para o processo de luminescência, uma vez que o ligante bmdm apresentou maior estabilidade. A variação do tempo de vida pode ser justificada pelo fato do ligante bmdm ser mais eficiente na redução dos canais de desativação não radiativas durante a transferência de energia no efeito antena.

Em todos os casos, as Eu-PU's que contém maiores concentrações dos complexos (3 e 5 %) apresentam um discreto aumento em seus valores de tempo de vida (entre 0,44 ms e 0,46 ms), corroborando com dados da literatura sobre contribuição dos complexos de Eu³⁺ para a estabilidade térmica do polímero. Isso indica maior persistência dos estados excitados na amostra, o que pode ter implicações significativas em termos de estabilidade, taxa de decaimento e potenciais aplicações.

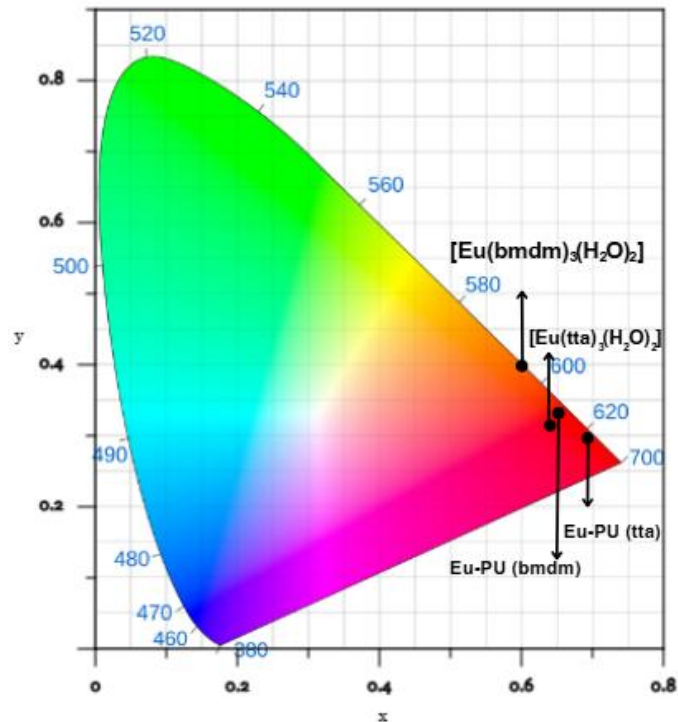
Ao analisar-se a pequena variação dos tempos de vida entre os tempos iniciais (0h) e finais (4h) conclui-se que não houve formação de novos centros-radiativos e que o ambiente ao redor do íon Eu³⁺ permaneceu estável, mesmo após 4h de

exposição a luz UV. (VICENTE, 2018). Diante disso, conclui-se que a combinação de espuma/complexo contribui eficientemente contra o efeito de supressão da luminescência, resultando em um material luminescente promissor para uso como marcador luminescente.

6.6.3 Diagrama CIE 1931

O diagrama CIE 1931 define a relação entre o espectro visível e a visão de cores percebidas pelo olho humano. O diagrama foi obtido para os dois compósitos Eu-PU's com concentração 5 % m/m de complexo, apresentado na Figura 37, confirmando a emissão monocromática dos compostos de bmdm e tta pela proximidade dos pontos com a borda do diagrama. O complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentou coordenadas CIE ($x = 0,60$; $y = 0,40$), com uma emissão na região do laranja, enquanto $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ exibiu coordenadas ($x = 0,67$; $y = 0,33$) com emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético. Nos compósitos Eu-PU, as coordenadas foram ($x = 0,64$; $y = 0,33$) para $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e ($x = 0,70$; $y = 0,29$) para $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, mostrando que a incorporação na espuma manteve a tendência de emissão dos complexos.

Figura 37. Diagrama CIE 1931 dos compósitos de Eu-PU $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e Eu-PU $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ na proporção de 5% e complexos puros.



Fonte: Autoria Própria (2025)

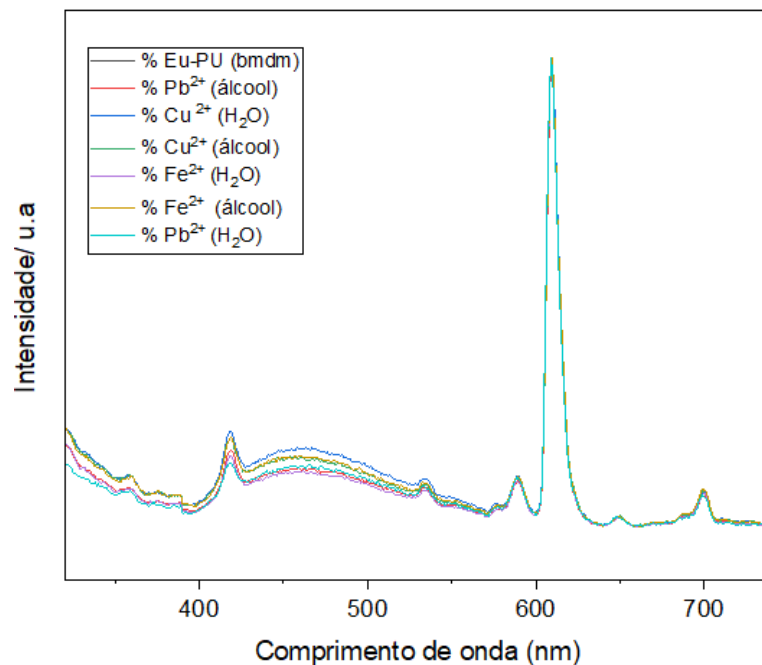
6.7 Testes de Estabilidade Frente a Íons Metálicos em Diferentes Solventes

Espumas de poliuretano luminescentes contendo íons Eu^{3+} (Eu-PU's) são materiais com potencial para detecção de íons Cu^{+2} em água pura, sendo amplamente utilizados em campos de aplicação analítica e biológica. O sensoriamento ocorre após inserção de Eu-PU's frente a contaminantes metálicos onde a interação metal/ligante e formação de novos complexos metálicos resulta na supressão da emissão do material (SU, YAN et al. 2019). Nas últimas décadas, alguns sensores luminescentes para detecção de íons metálicos foram relatados, explorando uma série de complexos Eu^{3+} para rápido reconhecimento de ânions em solução aquosa. (YANG, 2016).

Quando o objetivo do uso da Eu-PU é o sensoriamento, tem-se a supressão da emissão como um fator positivo, porém, quando se trata de um marcador

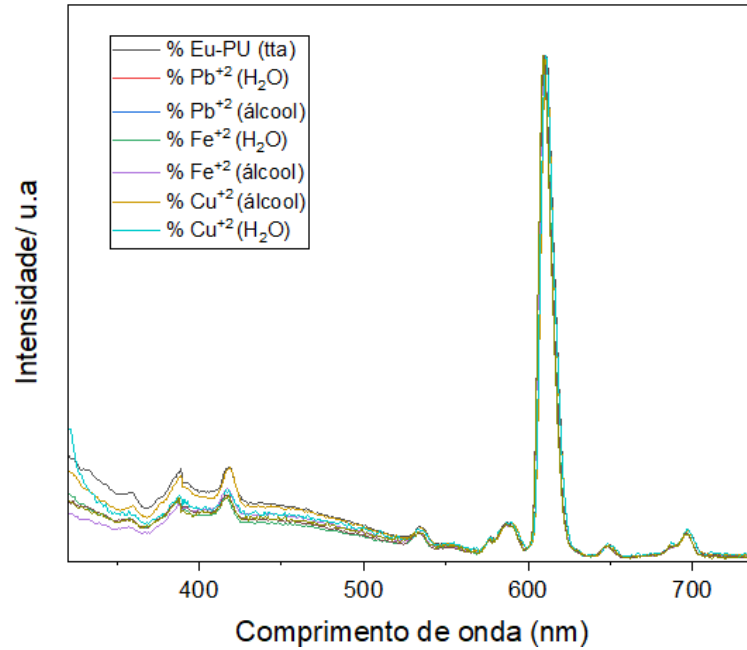
luminescente, a estabilidade frente a diferentes interferentes é vantajosa, pois contribui para a durabilidade e confiabilidade do material. Diante disso, 0,04 g das amostras sintetizadas de Eu-PU's, em pedaços, foram submetidas a soluções contendo íons metálicos Cu^{2+} , Fe^{2+} e Pb^{2+} , reportados na literatura, e em dois diferentes solventes (água e álcool) utilizando-se concentração de 100 $\mu\text{mol/L}$ de contaminante em solução aquosa e alcóolica. Os espectros de emissão estão apresentados nas Figuras 38 e 39.

Figura 38. Espectros de emissão de Eu-PU's com complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ após adição de 100 $\mu\text{mol/L}$ íons metálicos em água e em álcool.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Figura 39. Espectros de emissão de Eu-PU's com complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ após adição de 100 $\mu\text{mol/L}$ de íons metálicos em água e em álcool.

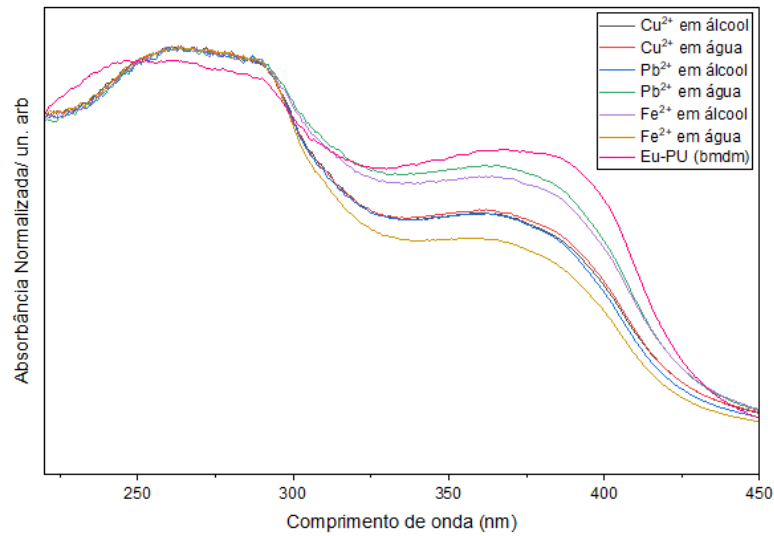


Fonte: Autoria Própria (2025)

Os espectros mostraram que a emissão das amostras não foi influenciada pela adsorção dos poluentes, uma vez que a intensidade de luminescência dos materiais foi mantida mesmo na presença de íons metálicos. Observa-se que as transições do íon Eu^{3+} permaneceram presentes, sem alteração ou alargamento, indicando alta estabilidade de ambas as espumas frente aos íons contaminantes.

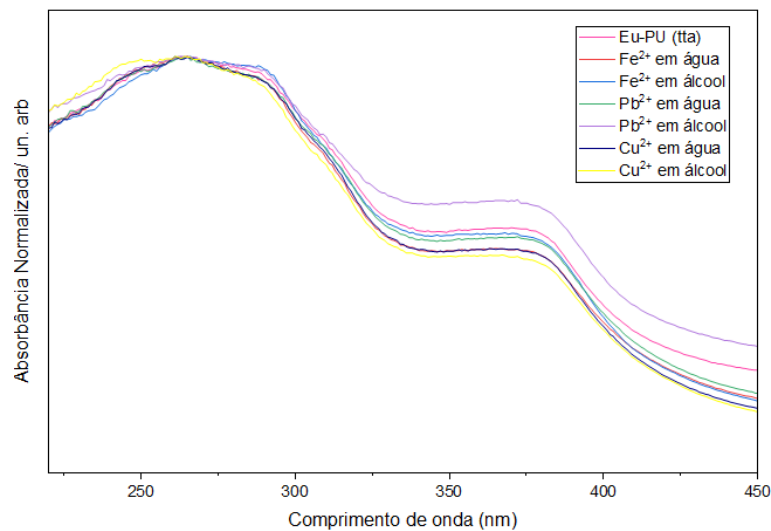
O comparativo foi realizado também em relação as bandas de absorção obtidas nos espectros de ultravioleta-visível (UV-vis) apresentados nas Figuras 40 e 41, onde é possível observar em Eu-PU's sintetizada com ambos os complexos, redução discreta na absorção na presença dos íons, uma vez que a de maior discrepância foi observada na Eu-PU contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ na presença de íons Fe^{2+} em água pura. Porém esta redução não apresentou mudanças significativas em relação a supressão na emissão, constatando alta estabilidade das Eu-PU's sintetizadas.

Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-Vis de Eu-PU(bmdm) na presença de íons metálicos (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+}) em concentração de $100 \mu\text{mol/L}$.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Figura 41. Espectros de absorção na região do UV-Vis de Eu-PU(tta) na presença de íons metálicos (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{2+}) em concentração de $100 \mu\text{mol/L}$.



Fonte: Autoria Própria (2025)

Em suma, os resultados indicam que as Eu-PU's sintetizadas podem atuar como sensores confiáveis, mantendo suas propriedades ópticas em ambientes com íons contaminantes. Dessa forma, este trabalho se diferencia por explorar uma abordagem não encontrada na literatura, que alia a versatilidade estrutural do

poliuretano, preservando sua estrutura porosa, à estabilidade óptica conferida pelo complexo de európio, uma vez que não há relatos na literatura do compósito sintetizado com o ligante bmdm, ampliando as perspectivas de aplicação em tecnologias anti-falsificação.

CONCLUSÃO

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Microscopia com Focal e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X confirmaram que os complexos $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ interagiram com sucesso com a espuma de poliuretano (PU), apresentando emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético, com a maior intensidade em 612 nm, atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura permitiu identificar que a presença dos complexos não interferiu na formação e abertura das células, indicando que a estrutura porosa foi mantida.

A análise termogravimétrica evidenciou que a presença do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ contribuiu de forma mais significativa para a formação de uma espuma termicamente estável, em comparação às espumas contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Este comportamento pode ser atribuído à maior compatibilidade do tta com a matriz polimérica, favorecendo uma dispersão mais homogênea, o que favorece o retardamento da degradação térmica do polímero. Porém, diante dos resultados de fotodegradação, verificou-se que ambos os compósitos são estáveis, destacando-se que as espumas contendo $[\text{Eu}(\text{bmdm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram menor perda de massa após exposição à radiação UV ao longo de um período de 4 h. O compósito contendo o ligante bmdm também apresentou maiores tempos de vida de estado excitado. Diante disso, os resultados sugerem que o ligante (tta) proporciona uma maior estabilidade térmica, enquanto o ligante (bmdm) reduz os canais de desativação não radiativos.

Para testes de estabilidade das Eu-PU's na presença de íons metálicos em diferentes solventes (água e álcool), constata-se alta estabilidade, uma vez que sua emissão foi mantida e não foi influenciada pela adsorção dos poluentes. Portanto, considerando os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que as espumas Eu-PU's sintetizadas apresentam estabilidade frente a diferentes interferentes, apresentando potencial para sua aplicação como marcador luminescente.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, Peter. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.
- BETTENCOURT-DIAS, A., & RAO, X. Small Molecule Luminescent Lanthanide Ion Complexes: Photophysical Characterization and Recent Developments. **Current Organic Chemistry**, 18(3), 297–317, 2014.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, 109(9), 4283–4374, 2009.
- BINNEMANS, K., et al. "Interpretation of europium(III) spectra." **Chemical Physics Letters**, 415(1–3), 131–136, 2005.
- BOWEN, HJM. Absorção por espumas de poliuretano; novo método de separação. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, p. 1082-1085, 1970.
- BÜNZLI, J. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015. v. 293–294, p. 19–47.
- CAKIR, S. CAKIR, S.; JASINSKA-WALC, L.; VILLANI, M.; HANSEN, M. R.; KONING, C. E.. Morphology and local chain structure of polyamide 6 modified in the solid state with a semi-aromatic nylon salt. **Materials Today Communications**, v. 2, n. July 2018, p. e62–e69, 2015.
- CAMERINI, Diana et al. Estimando os mercados de falsificação na Europa. **Transcrime Research in Brief**, 2015.
- CAO, SHU-MEI; TAN, HONG-HUI; LIU, XING; HUANG, CHUN-MEI; QIN, QI-PIN; ZHOU, JIAN. A series of new luminescent lanthanide naphthalates: the discovery of rare multi-responsive sensor for acetone, Fe³⁺, CrO₄²⁻ and Cr₂O₇²⁻. **Dyes And Pigments**, 68 [S.L.], v. 206, p. 110587, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110587>
- CARMO, FELIPE FELIX DO. **Efeitos da substituição com íons lantanídeos (Er³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺) nas propriedades de fluorescência da matriz ortoniobato de ítrio (YNbO₄) para aplicações em leds de luz branca e sensores ópticos de temperatura**. 2021.
- CHEN, QIANTING et al. Progress in luminescent materials based on europium (III) complexes of β-diketones and organic carboxylic acids. **Molecules**, v. 30, n. 6, p. 1342, 2025.
- CORSEARCH. **Trade in counterfeit goods market set to reach \$1.79 trillion in 2030**. London, 15 maio 2024. Disponível em: <https://corsearch.com/about/press-releases/trade-in-counterfeit-goods-market-set-to-reach-1-79-trillion-in-2030>. Acesso em: 08/09/2025.

COTTON, SIMON. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [s.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

CRUZ, B. D.D. et al. Photoluminescent alginate-based composite inks for anticounterfeiting security and soft actuator applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 472, n. July, 2023.

DE OLIVEIRA, Daniel Hachiya; ADATI, Renata Danielle. Síntese e caracterização de compostos de forma progressiva de európio contendo diferentes sensibilizadores. In: XXIV **Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR**. 2020.

DE VICENTE, F. S. et al. Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb³⁺ to Eu³⁺ in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films. **Journal of Luminescence**, v. 197, p. 370-375, 2018.

EBERT, ADRIAN et al. Fotoluminescência e automontagem de três diferentes complexos de Eu. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 27, n. 26, p. 13984-13990, 2025.

FERNANDES, RICARDO FERREIRA. Compósito. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 4, 2014.

FRIEDRICH, Klaus; FAKIROV, Stoyko; ZHANG, Zhong (Ed.). Polymer composites: from nano-to macro-scale. **Springer Science & Business Media**, 2005.

GALAÇO, AYLÁ R. B. S.; LIMA, JULIANA F.; SERRA, OSVALDO A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 678-690, 2018.

GAO, L., LI, C., WANG, C., CUI, J., ZHOU, L., & FANG, S. (2019). Structure and luminescent property of polyurethane bonded with Eu³⁺-complex. **Journal of Luminescence**, 212, 328–333. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.055>

GAO, LIJUN et al. Effects of Europium Complex on Thermal and Photoluminescence Properties of Polyurethane-Europium Materials. **Polymers**, v. 15, n. 5, p. 1064, 2023.
HOBSON, J., YIN, G.-Z., YU, X., ZHOU, X., PROLONGO, S. G., AO, X., & WANG, D.-Y. Synergistic Effect of Cerium Oxide for Improving the Fire-Retardant, Mechanical and Ultraviolet-Blocking Properties of EVA/Magnesium Hydroxide Composites. **Materials**, 15(17), Article 17, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15175867>

HOWARD, IAN A. et al. Sorting plastics waste for a circular economy: Perspectives for lanthanide luminescent markers. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 205, p. 107557, 2024.

ILMI, R., ANJUM, S., HAQUE, A., & KHAN, M. S. A new brilliant red emitting Eu(III) ternary complex and its transparent flexible and photostable poly(urethane) hybrid thin film for optoelectronic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 383, 111968, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111968>
IONESCU, MIHAIL. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. iSmithers Rapra Publishing, 2005.

JOHNSON, NOAH JJ et al. Direct evidence for coupled surface and concentration quenching dynamics in lanthanide-doped nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 8, p. 3275-3282, 2017.

JÚNIOR, J. C. A. et al. New EuIII Pyromellitic Metal-Organic Framework of Intense Red-Orange Luminescence and High Thermal Stability for Marking in Gunshot Residues. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 18, p. 9996–10006, 2020.

KARIAKA, N. S., et al. Eu³⁺ and Tb³⁺ coordination compounds with phenyl derivatives: Synthesis, characterization, and luminescence properties. **Frontiers in Chemistry**, 11, 1188314, 2023.

KHERROUB, D. E.; BELBACHIR, M.; LAMOURI, S.; BOUHADJAR, L.; CHIKH, K. K.. Synthesis of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 1429–1436, 2013.

KLOSS, J. R.; BUGAY, CAROLINE ; AKCELRUD, LENI ; ZAWADZKI, SÔNIA FARIA . Correlação entre propriedades mecânicas e parâmetros estruturais de poliuretanos à base de poli(e-caprolactona). **Polímeros**, Brasil, v. 15, n.1, p. 1-5, 2005.

KOVACS, D., PHIPPS, D., ORTHABER, A., & BORBAS, K. E. Highly luminescent lanthanide complexes sensitised by tertiary amide-linked carbostyryl antennae. **Dalton Trans.**, 47, 10702. 2018. DOI: 10.1039/c8dt01270a

LI, M., LYU, Q., SUN, L., PENG, B., ZHANG, L., & ZHU, J. Fluorescent Metallosupramolecular Elastomers for Fast and Ultrasensitive Humidity Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 12(35), 39665–39673, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11278>

LI, Y., CHEN, C., LIU, F. F., & LIU, J. L. Engineered lanthanide-doped upconversion nanoparticles for biosensing and bioimaging applications. **Microchimica Acta**, 189(3), 109, 2011.

LIANG, LIJUAN et al. Enhanced Red Emissions of Europium (III) Chelates in RNA–OTMA Complexes. **Coatings**, v. 12, n. 10, p. 1467, 2022.

LIM, M. J., PATTON, W. F., LOPEZ, M. F., SPOFFORD, K. H., SHOJAEI, N., & SHEPRO, D. A luminescent europium complex for the sensitive detection of proteins and nucleic acids immobilized on membrane supports. **Analytical Biochemistry**, 245(2), 184–195, 1997. <https://doi.org/10.1006/abio.1996.9961>

LUCENA, M. A. M. et al. Investigation of the use of luminescent markers as gunshot residue indicators. **Forensic Science International**, v. 280, p. 95–102, 2017.

LUO, PENG et al. Waterborne rare earth complexes/polyurethane systems with UV shielding and tunable fluorescence for anti-counterfeiting. **Progress in Organic Coatings**, v. 185, p. 107920, 2023.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005

MI, HAO-YANG et al. Highly durable superhydrophobic polymer foams fabricated by extrusion and supercritical CO₂ foaming for selective oil absorption. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 7, p. 7479-7487, 2019.

MONTEIRO, JORGE HSK; DE BETTENCOURT-DIAS, ANA; SIGOLI, FERNANDO A. Estimating the donor–acceptor distance to tune the emission efficiency of luminescent lanthanide compounds. **Inorganic chemistry**, v. 56, n. 2, p. 709-712, 2017.

NIYAMA, EMY. **Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED**. 2008.

PAN, Y.; YIN, C.; FERNANDEZ, C.; FU, L.; LIN, C.-T. A Systematic Review and Bibliometric Analysis of Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foam from 1963 to 2021. **Polymers**, 14(15), 3011, 2022.

PEGORARO, GUILHERME MANASSÉS et al. Polyurethane and rare-earth materials: a review. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 9, n. 3, p. 15627-01e, 2023.

QIAN, Y., ZHENG, J., LI, L., QIAO, P., LI, Y., DUAN, Y., & CHANG, G. Application of the synergistic flame retardant europium hydrotalcite/graphene oxide hybrid material and zinc borate to thermoplastic polyurethane. **RSC Advances**, 11(34), 21073–21083, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1RA01689J>

SAINT-MICHEL, FABRICE et al. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2700-2708, 2006.

SCAPOLAN, MARIA IX et al. Síntese, Caracterização E Estudo Dos Parâmetros De Judd-Ofelt De Compostos B-Dicetonatos De Eu (Iii) Ou Sm (Iii). **Química Nova**, v. 44, n. 10, p. 1261-1267, 2021.

SILVA, H. R. M. **Complexos luminescentes de európio trivalente: Síntese, caracterização e propriedades ópticas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba. 2012

SILVERSTEIN, Robert Milton; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos (7a. Grupo Gen-LTC, 2010. SOLÉ, Jose; BAUSA, Luisa; JAQUE, Daniel. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons, 2005.

SOEDA, Y.; TOSHIMA, K.; MATSUMURA, S. Enzymatic synthesis and chemical recycling of poly(carbonate-urethane). **Macromolecular Bioscience**, 4(8), 721–728, 2004.

SOLOMOS, T. W. G; FRAYHLE, C, B. **Química Orgânica 2**. oitava edição. Rio de Janeiro:2006.

DA SILVA SOUZA, DEBORA ROSA. **Síntese e caracterização de poliuretano à base de Poli (-Caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose**. 2013.

STURE, B.; VEVERE, L.; KIRPLUKS, M.; GODINA, D.; FRIDRIHSONE, A.; CABULIS, U.. Polyurethane Foam Composites Reinforced with Renewable Fillers for Cryogenic Insulation. **Polymers**, 13(23), 4089, 2021.

SU, Y., ZHANG, D., JIA, P., GAO, W., LI, Y., HE, J., WANG, C., ZHENG, X., YANG, Q., & YANG, C. Bonded-luminescent foam based on europium complexes as a reversible copper (II) ions sensor in pure water. **European Polymer Journal**, 112, 461–465, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.034>

SU, YAN et al. Highly selective and sensitive long fluorescence lifetime polyurethane foam sensor based on Tb-complex as chromophore for the detection of H₂PO₄⁻ in water. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 217, p. 86-92, 2019.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, 2013. v. 42, n. 12, p. 5090–5101.

TANOBE, V. A. O. A. **Desenvolvimento de Sorventes à Base de Espumas de Poliuretanos Flexíveis para o Setor do Petróleo**. Universidade Federal do Paraná, 2007.

THOMPSON, L. C. "Complexes of the lanthanide ions". In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Vol. 2, pp. 1–49. Elsevier, 1979.

TOMA, H. M. "Electrochemistry and Spectroelectrochemistry of Luminescent Lanthanide Complexes". **Electroanalysis**, 28(5), 1062–1071, 2016.

TRINH, CHINH DUNG; VAN DOAN, THUAN; PHAM, PHUONG HAU THI; DANG, DUNG MY THI; QUAN, PHAM VAN; DANG, CHIEN MAU. Synthesis and Research of Rare Earth Nanocrystal Luminescent Properties for Security Labels Using the Electrohydrodynamic Printing Technique. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 253, feb. 2020. DOI: 10.3390/pr8020253

WANG, LIJUAN et al. Effect of compatibility between europium complexes and styrene monomer on preparation of europium-encapsulated microspheres by dispersion polymerization. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2600-2606, 2012.

XU, D., ZHOU, X., HUANG, Q., TIAN, J., HUANG, H., WAN, Q., DAI, Y., WEN, Y.,

ZHANG, X., & WEI, Y. Facile fabrication of biodegradable lanthanide ions containing fluorescent polymeric nanoparticles: Characterization, optical properties and biological imaging. **Materials Chemistry and Physics**, 207, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.068>, 2018.

YANG, W., ZHOU, H., YANG, B. H., LU, H. D., SONG, L., & HU, Y. Facile preparation of modified carbon nanotube-reinforced PBT nanocomposites with enhanced thermal, flame retardancy, and mechanical properties. **Polymer Composites**, 37(11), 1812-1820, 2016.

YILDIRIM, A., YILGOR, E., & YILGOR, I. Polyurethane synthesis revisited: Effect of solvent, stoichiometry, and temperature on the reaction of MDI with polyether glycols. **Polymer**, 326, 128340, 2025.

ZAFAR, SAMRA; KAHRAMAN, RAMAZAN; SHAKOOR, R. A. Recent developments and future prospective of polyurethane coatings for corrosion protection– a focused review. **European Polymer Journal**, v. 220, p. 113421, 2024.

ZHANG, W., LIANG, H., QIN, X., YUAN, J., WANG, X., WANG, Z., WANG, Y., ZHANG, J., & YANG, D. Double-Network Luminescent Films Constructed Using Sulfur Quantum Dots and Lanthanide Complexes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 14(35), 40136–40144. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12490>. 2022

ZHOU, ZHAN et al. Polyurethane-based Eu (iii) luminescent foam as a sensor for recognizing Cu²⁺ in water. **Analytical Methods**, v. 5, n. 21, p. 6045-6050, 2013, v. 5, n. 21, p. 6045-6050, 2013.