

## RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 06/10/2023.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Câmpus de São José do Rio Preto

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Departamento de Química e  
Ciências Ambientais

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e  
PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando  
derivados de  $\beta$ -dicetonas”

DISSERTAÇÃO

São José do Rio Preto

2022

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando derivados de  $\beta$ -dicetonas”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto

2022

B453s Beltrame, Ariane Carolina Ferreira  
Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando derivados de beta-dicetonas / Ariane Carolina Ferreira Beltrame. -- São José do Rio Preto, 2022  
114 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Ana Maria Pires  
Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Química Inorgânica. 2. Európio. 3. Térbio. 4. beta-dicetonas. 5. Filmes poliméricos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando derivados de  $\beta$  –dicetonas”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

Comissão Examinadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires

UNESP – Câmpus de Presidente Prudente, SP

Orientadora

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

UFPB – Câmpus João Pessoa, PB

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

UNESP – Câmpus de Presidente Prudente, SP

Presidente Prudente

06 de outubro de 2021

*“In memoriam”*

Alcides Beltrame,

Jurandir Alves Ferreira,

Maria da Conceição Beltrame.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pelas maravilhas que ele realizou e realiza em mim todos os dias. Pela força e amor que me alcançam e sustentam, até mesmo nos dias mais difíceis. Por nunca me desamparar e por sempre me proteger, onde quer que eu esteja! Por todas as oportunidades que ele me permitiu viver, pelas pessoas que ele colocou em meu caminho e por me mostrar todos os dias infinitas razões para sonhar e querer viver.

Agradeço também aos meus pais Valdenilson Beltrame e Rosani Aparecida Ferreira Beltrame, a quem devo tudo isso. Pelo amor inesgotável, por todo suporte, sacrifício e anos de investimento para que eu pudesse chegar até aqui. Por nunca desistirem de mim, tampouco dos meus sonhos. Por me incentivarem sempre a buscar o melhor, mesmo que para isso eu precisasse estar um pouquinho mais longe deles. Por me inspirarem todos os dias a ser alguém melhor e mais forte. Vocês são a principal razão para que eu conseguisse chegar até aqui, e sem sombra de dúvidas, sem o apoio de vocês não teria me tornado nem metade da pessoa que sou hoje. Essa vitória é mais de vocês, do que minha! Muito obrigada. Eu amo vocês!

Aos meus irmãos Carlos Henrique Ferreira Beltrame e Bruno Henrique Ferreira Beltrame, por mesmo distante se fazerem presentes, por acreditarem tanto em mim. Por me apoiarem e incentivarem em minhas escolhas. Pelo amor e suporte emocional durante essa jornada. Vocês fazem parte desse sonho e só consegui chegar até aqui, porque antes mesmo de eu acreditar em mim, vocês já acreditavam. Vocês são os presentes que Deus colocou em minha vida!

Ao meu amado sobrinho Lorenzo Szolomicki Beltrame, que desde que chegou é a alegria da minha vida. Sua existência me tornou um ser humano muito melhor. Vou sempre lutar por um mundo, onde você possa crescer feliz, seguro e repleto de oportunidades.

A minha querida avó Lucia Cândida Ferreira, pelas incontáveis orações. Pela torcida, amor e por todo suporte emocional. Por ser tão forte e por nos ensinar a sermos fortes. Por acreditar e apostar tanto em mim. Valeu a pena ouvir e acreditar em você vó!

A todos de minha família Beltrame e Ferreira, por entenderem minha ausência, por estarem sempre ao meu lado e por acreditarem neste sonho junto comigo. Ao meu cunhado e amigo Alex Luis Fagundes, por desde a graduação partilhar desse sonho

comigo. Pelas horas de reflexão e conversas em casa. Pela amizade, pelas risadas e por principalmente sempre me apoiar e incentivar.

A minha querida orientadora Ana Maria Pires, por me receber tão bem em sua vida e por me dar a oportunidade de aprender e evoluir com ela. Pela infinita paciência, por sempre estar disposta ajudar, mesmo em assuntos não acadêmicos. Por todas as contribuições com relação a este trabalho, mas principalmente, pelos aprendizados que vou levar por toda vida. Pela amizade, carinho, conversas e pela preocupação que sempre teve comigo. Sou muito grata por ter vivido esse desafio, e mais ainda, por ter tido, alguém tão competente, responsável e profissional como orientadora. Obrigada!

Ao meu coorientador Sergio Antonio Marques de Lima, por todo carinho, amizade, cuidado, conversas, risadas e passeios. Por estar sempre por perto. Por ter me recebido com tanto cuidado em sua vida, antes mesmo, de eu ser parte do grupo. Pela companhia nos congressos e pelas inúmeras trocas que tivemos. Por todas as contribuições e ensinamentos, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos do LLuMeS: Airton, Alessandra, Alessandro, Ana, André, Augusto, Bárbara, Bianca, Bruno, Camila, Felipe, João Antônio, Leonardo, Renan, Rodolpho, Sérgio e Vytor, por me receberem tão bem no laboratório e em suas vidas. Pela amizade, por compartilharem suas histórias comigo, e por me permitirem aprender tanto com vocês. Vocês são especiais.

Gostaria de estender um agradecimento mais que especial aos meus amigos Airton Germano Bispo Júnior, Camila Mareco Bento Leite Silva Brasil e Felipe da Silva Manrique Canisares que ajudaram muito em todas as partes do desenvolvimento deste trabalho. Não tenho como agradecer as inúmeras contribuições desde o início com a ideia e escrita do projeto, a execução durante os processos de sínteses, a interpretação, discussão e escrita dos resultados obtidos. O apoio e suporte de vocês foram primordiais para a finalização deste trabalho.

Não posso esquecer daqueles que tornaram essa jornada mais leve, feliz e inesquecível. Aqueles que foram mais que meus amigos, foram e sempre vão ser parte da família: Alessandra Mutti, Airton Germano, Ana M. Pires, Camila Bignardi, Edy Ferreira Santana, Felipe Canisares, Sergio Lima e Gabriela Alves. Obrigada por tudo.

Agradeço também aquela que contribuiu com minha formação inicial na área de Química Inorgânica. Ela que foi mais que uma professora e orientadora para mim, foi e é



uma grande amiga: Alessandra Stevanato. Ela me incentivou, apoiou, ensinou e acima de tudo acreditou muito em meu potencial. Não tenho como agradecer os grandes ensinamentos, paciência e anos de amizade. Obrigada por ter me ajudado a chegar até aqui, e por ter contribuído para que eu vivesse esse desafio ao lado dessas pessoas tão maravilhosas.

Aos professores membros da banca de examinação do mestrado, os professores Drs. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio e Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, pelo aceite em participar como membros desta banca. Por todas as contribuições intelectuais, que tanto agregaram e com certeza vão agregar ainda mais para a melhoria deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do IBILCE-UNESP,

Agradeço também, a todos os laboratórios de pesquisa que contribuíram com medidas e abriram as portas para que eu pudesse desenvolver essa pesquisa, especialmente, o Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), Laboratório de Tecnologia de borrachas e aplicações (LTBA) e Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), todos de Presidente Prudente, SP.

Por fim, agradeço todos os órgãos de fomento à pesquisa, especialmente, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), a qual subsidia bolsas de pesquisa científica para nosso programa de pós-graduação, bem como para o laboratório de pesquisa em que trabalho.

## RESUMO

Visando a aplicação em dispositivos de iluminação, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes produzidos via método “*drop-casting*” baseados em complexos tetraquis de dibenzoilmetanato (Hdbm) de európio(III), para emissão na região do vermelho, e de acetilacetonato (Hacac) de térbio(III) para emissão na região do verde, utilizando os polímeros polimetil-metacrilato (PMMA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Os complexos tetraquis  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  e  $Na[Tb(acac)_4]$  foram obtidos com sucesso e sem a presença de moléculas de água na esfera de coordenação, tendo suas propriedades caracterizadas por meio das técnicas de FTIR, TGA, MALDI-TOF, análise elementar, UV-Vis e fotoluminescência. No caso do complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , filmes suportados em PMMA ou PVDF, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5% foram produzidos. Já para o complexo  $Na[Tb(acac)_4]$ , tanto para os filmes em PMMA como PVDF, as concentrações utilizadas foram 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. Todos os filmes tiveram suas propriedades luminescentes avaliadas tendo sido observado que a concentração dos complexos em meio aos dois polímeros, modifica os parâmetros foto físicos analisados (tempo de vida, rendimento quântico intrínseco e rendimento quântico absoluto), mas não uniformemente, pois em altas concentrações os complexos tendem a formar aglomerados. Dentre as séries de filmes poliméricos emissores no vermelho, tanto em PVDF quanto em PMMA, aqueles com a concentração de 1% do complexo de Eu(III) foram considerados os candidatos mais promissores para a fabricação de protótipos de LED. Já no caso dos filmes emissores no verde, a concentração de 5% do complexo tetraquis de térbio(III) resulta em um sistema mais adequado a ser utilizado na produção dos dispositivos de iluminação. A escolha entre os dois polímeros, em cada caso, no entanto, dependerá da produção do protótipo e do monitoramento dos parâmetros relacionados ao funcionamento do LED.

Palavras-chave: íons terras raras; emissor no vermelho; emissor no verde; luminescência; DBM; ACAC; LEDs.

## ABSTRACT

In the search for lighting devices application, the aim of this study was the synthesis and characterization of films via the “drop-casting” method based on *tetrakis* complexes of dibenzoylmetanate (Hdbm) of europium(III), for emission in the red region, and of terbium(III) acetylacetonate (Hacac) for emission in the green region, using the polymers polymethyl-methacrylate (PMMA) and polyvinylidene fluoride (PVDF). The tetrakis complexes  $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  and  $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$  were successfully obtained without water molecules in the coordination sphere, and their properties were characterized using FTIR, TGA, MALDI-TOF, elemental analysis, UV-Vis and photoluminescence techniques. In the case of the  $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  complex, films supported on PMMA or PVDF, in concentrations of 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2% and 5% were produced. As for the  $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$  complex, for both PMMA and PVDF films, the concentrations used were 0.5%, 0.75%, 1%, 2% and 5%. All films had their luminescent properties evaluated and it was observed that the concentration of the complexes embedded in the two polymers modifies the analyzed photophysical parameters (lifetime, intrinsic quantum yield and absolute quantum yield), but not uniformly, as at high complexes concentrations tend to form clusters. Among the series of red-emitting polymeric films, both in PVDF and in PMMA, those with a concentration of 1% of the Eu(III) complex were considered the most promising candidates for manufacturing LED prototypes. In the case of green-emitting films, the 5% concentration of terbium(III) tetrakis complex results in a more suitable system to be used in the production of lighting devices. The choice between the two polymers, in each case, however, will depend on the production of the prototype and the monitoring of the parameters related to the LED operation.

Keywords: rare earth ions; red emitter; green emitter; luminescence; DBM; ACAC; LEDs.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Transferência de energia do ligante orgânico para o íon lantanídeo em complexas terras raras .....	23
<b>Figura 2:</b> Estrutura geral das $\beta$ -dicetonas (1,3-dicetonas), onde R1, R2 varia de acordo com a $\beta$ -dicetonas estudada. ....	23
<b>Figura 3:</b> Diagrama de energia esquemático para os íons $\text{Eu}^{3+}$ (Fig.3.a) e $\text{Tb}^{3+}$ (Fig.3.b). ....	25
<b>Figura 4:</b> (a) Estrutura dos polímeros poli(metil-metacrilato) (PMMA) e (b) fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF) .....	26
<b>Figura 5:</b> Esquema de deposição dos filmes pelo método <i>drop-casting</i> .....	28
<b>Figura 6:</b> Métodos de obtenção de luz branca: (a) CM LEDs; (b) PC LEDs; (c) Híbridos LEDs.....	29
<b>Figura 7:</b> Esquema de síntese do complexo <i>tetraquis</i> de dibenzoilmetanato de európio(III) - $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ .....	35
<b>Figura 8:</b> Esquema de síntese do complexo <i>tetraquis</i> de acetilacetato de térbio(III) - $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ .....	36
<b>Figura 9:</b> Esquema de síntese dos complexos <i>tris</i> de európio(III) .....	36
<b>Figura 10:</b> Representação do preparo dos filmes de PMMA dos complexos de európio(III) e térbio(III).....	37
<b>Figura 11:</b> Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de európio(III) e térbio(III) suportados em PMMA.....	38
<b>Figura 12:</b> Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de európio(III) e de térbio(III) suportados em PVDF.....	40
<b>Figura 13:</b> Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , leituras realizadas de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	43
<b>Figura 14:</b> Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hacac e seu respectivo complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ . Leituras realizadas de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
<b>Figura 15:</b> Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante Hdbm e de seu complexo correspondente $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , registrados no intervalo de 250-500 nm a temperatura ambiente. b) Ampliação na região 230-300 nm. ....	47
<b>Figura 16:</b> Curvas termogravimétricas (TGA) dos complexos <i>tetraquis</i> (dbm) de európio(III). ....	49
<b>Figura 17:</b> Curvas termogravimétricas (TGA) do complexo <i>tetraquis</i> (dbm) de térbio(III) .....	50
<b>Figura 18:</b> Espectro de massas (MALDI-TOF) obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ no modo positivo utilizando matriz M2. ....	52
<b>Figura 19:</b> Espectro de MALDI TOF obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em modo negativo. ....	53

- Figura 20:** Espectros de excitação do complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  (vermelho), e do complexo *tris*  $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$  (laranja) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 615 nm monitorando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $Eu^{3+}$  utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm..... 54
- Figura 21:** Espectros de emissão do complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  (vermelho) e complexo *tris*  $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$  (laranja) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com excitação em 395 nm utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm..... 55
- Figura 22:** Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*..... 57
- Figura 23:** (a) Curva de decaimento exponencial da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $Eu(III)$  para o complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , obtido com excitação e emissão fixados em 395 nm e 614 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear..... 59
- Figura 24:** Espectro de excitação do complexos  $Na[Tb(acac)_4]$  na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 550 nm monitorando a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  do  $Tb^{3+}$ , utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm..... 63
- Figura 25:** Espectro de emissão do complexo  $Na[Tb(acac)_4]$  na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda excitação em 320 nm na banda de absorção do ligante acac, utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm..... 64
- Figura 26:** Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*..... 65
- Figura 27:** (a) Decaimento exponencial do nível excitado  $^5D_4$  para o complexo  $Na[Tb(acac)_4]$  obtido com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear. .... 66
- Figura 28:** (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%, (b) Ampliação da região entre  $1596\text{ cm}^{-1}$  e  $1454\text{ cm}^{-1}$ , característica dos estiramentos  $\nu(C=O)_s$  e  $\nu(C=O)_{as}$  do complexo. .... 68
- Figura 29:** (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo  $Na[Tb(acac)_4]$  suportados em PMMA, nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%; (b) Ampliação da região entre  $1595\text{ cm}^{-1}$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , característica dos estiramentos  $\nu(C=O)_s$  e  $\nu(C=C)_a$ ..... 69
- Figura 30:** Espectros de absorção no UV-vis dos filmes baseados no complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. .... 72
- Figura 31:** (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ ,  $\lambda_{em}=614\text{ nm}$ ; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ ,  $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$  com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  e do filme 1% do complexo em PMMA,  $\lambda_{em}=615\text{ nm}$ ; (d)

Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , e do filme 1% do complexo em PMMA, $\lambda_{ex}=395$ nm. ....	74
<b>Figura 32:</b> Filmes do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PPMA, sob incidência de luz branca e irradiação UV. ....	76
<b>Figura 33:</b> (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ . (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 1%, 2% e 5%. ....	77
<b>Figura 34:</b> Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5D_0$ para os filmes de PMMA (a) com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , obtidos com excitação e emissão em 395 nm e 614 nm, respectivamente. ....	78
<b>Figura 35:</b> (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ $\lambda_{em}=550$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ , $\lambda_{ex}=320$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ , $\lambda_{em}=550$ nm e do filme com 5% de complexo (d) Espectros de emissão do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ , $\lambda_{ex}=320$ nm, e do filme com 5% de complexo. ....	82
<b>Figura 36. (a)</b> Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o <i>software Color Calculator</i> . <b>(b)</b> – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. <b>(c)</b> Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama. ....	83
<b>Figura 37:</b> Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5D_4$ para os filmes de PMMA (a) com o $Na[Tb(acac)_4]$ , obtidos com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente. ....	84
<b>Figura 38:</b> Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de térbio(III) suportados em PMMA. ....	86
<b>Figura 39:</b> (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. (b) Ampliação na região próxima a $3000\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo $CH_2$ . ....	87
<b>Figura 40:</b> Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $Na[Tb(acac)_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. ....	88
<b>Figura 41:</b> Medida de DSC do filme 0,5% de PVDF dopado com $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ ....	90
<b>Figura 42:</b> (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ , $\lambda_{em}=615$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{ex}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm. (c) Espectros de excitação do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ e do filme 1% de complexo no polímero, $\lambda_{em}=615$ nm; (d) Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ e de 1% do complexo no polímero, $\lambda_{ex}=395$ nm. ....	92

<b>Figura 43:</b> Filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PVDF, sob incidência de luz branca e irradiação UV. ....	93
<b>Figura 44:</b> (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ ; (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. ....	94
<b>Figura 45:</b> Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_0$ dos filmes de PVDF com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+ \text{Eu}(\text{dbm})_4]$ , obtidos com excitação e emissão em 401,5 nm e 615 nm, respectivamente; .....	95
<b>Figura 46:</b> (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ $\lambda_{\text{em}}=553$ nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{em}}=553$ nm. ....	98
<b>Figura 47:</b> (a) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{\text{ex}}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{ex}}= 323$ nm. ....	99
<b>Figura 48:</b> (a) Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o software Spectra Lux. Figura 35(b) – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5 %. Figura 35(c) Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama. ....	100
<b>Figura 49:</b> Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_0$ para os filmes de PVDF (a) com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ , obtidos com excitação e emissão em 323 nm e 553 nm, respectivamente. ....	101
<b>Figura 50:</b> Filmes baseados em complexos tetrakis de európio(III) e térbio(III) suportados em PVDF.....	102

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Reagentes e solventes utilizados no preparo das soluções, complexos e filmes estudados neste trabalho. ....	33
<b>Tabela 2:</b> Complexos produzidos, rendimentos das sínteses e coloração dos compostos sob incidência de luz branca e luz UV. ....	37
<b>Tabela 3:</b> Concentrações de dopagens dos filmes de PPMA baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m. ....	38
<b>Tabela 4:</b> Concentrações de dopagens dos filmes de PVDF baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m. ....	39
<b>Tabela 5:</b> Frequências vibracionais características do ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente. $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ . ....	44
<b>Tabela 6:</b> Frequências vibracionais características do ligante livre Hacac e seu complexo correspondente $Na[Tb(acac)_4]$ . ....	46
<b>Tabela 7:</b> Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados. Em alguns casos, destacados em vermelho, como não se tem ainda valor experimental, deixou-se explicitado o valor teórico para viabilizar a análise dos dados. ....	48
<b>Tabela 8:</b> Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduos obtidos nas análises das curvas termogravimétricas dos complexos sintetizados. ....	49
<b>Tabela 9:</b> Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduo obtido na análise da curva termogravimétrica para o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ ....	50
<b>Tabela 10:</b> Tempo de vida ( $\tau$ ), rendimento quântico intrínseco, $\Phi_{EuEu}$ (%), rendimento quântico total $\Phi_{LEu}$ (%), e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt estimados para os complexos de Eu(III) sintetizados neste trabalho. ....	59
<b>Tabela 11:</b> Tempo de vida ( $\tau$ ) e Rendimento quântico total obtido para o complexos de Tb(III) sintetizados neste trabalho. ....	66
<b>Tabela 12:</b> Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ . ....	69
<b>Tabela 13:</b> Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ . ....	70
<b>Tabela 14:</b> Tempo de vida ( $\tau$ ), rendimento quântico intrínseco $\Phi_{EuEu}$ , rendimento quântico total $\Phi_{LEu}$ (%), parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ) e ( $\Omega_4$ ), $A_{rad}$ e $A_{nrad}$ , obtidos para os filmes de PMMA com o complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III) sintetizados neste trabalho. ....	79
<b>Tabela 15:</b> Tempo de vida ( $\tau$ ) e rendimento quântico total $\Phi_{LTb}$ (%) obtido para os filmes do complexo <i>tetraquis</i> de $Tb^{3+}$ $Na[Tb(acac)_4]$ em PMMA sintetizados neste trabalho. ....	85
<b>Tabela 16:</b> Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com as diferentes concentrações do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ . ....	88
<b>Tabela 17:</b> Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ . ....	89



**Tabela 18:** Tempo de vida ( $\tau$ ), Rendimento quântico intrínseco  $\Phi_{EuEu}$  (%), rendimento quântico total  $\Phi_{LEu}$  (%), parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ) e ( $\Omega_4$ ),  $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$ , obtidos para os filmes de PVDF com o complexo *tetraquis* de Eu(III) sintetizado..... 95

**Tabela 19:** Tempo de vida ( $\tau$ ) e Rendimento quântico total  $\Phi_{LTb}$  (%) obtido para os filmes com os complexos de  $Tb^{3+}$  sintetizado neste trabalho..... 101

## LISTA DE ABREVIACÕES

CCT	Temperatura de cor correlata (“ <i>Correlated color temperature</i> ”)
CM-LED	(“ <i>Color-mixed LED</i> ”)
CRI	Índice de reprodução de cor (“ <i>Color rendering index</i> ”)
DMF	Dimetilformamida
EQE	Eficiência quântica externa (“ <i>External quantum efficiency</i> ”)
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho
Hacac	Acetilacetona
Hdbm	Dibenzoilmetano
IV	Infravermelho
LED	Diodo emissor de luz (“ <i>Light Emitting Diode</i> ”)
$\text{Ln}^{3+}$	Íons lantanídeos
MALDI-TOF	Espectrometria de Massas
OLED	Diodos emissores de luz orgânicos (“ <i>Organic light-emitting diode</i> ”)
PC-LED	(“ <i>Phosphor-converted LED</i> ”)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLEDs	Diodos emissores de luz poliméricos (“ <i>Polymer light-emitting diode</i> ”)
PMMA	Polimetil-metacrilato
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
[C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> N <sup>+</sup> ]	Didodecildimetilamônio (C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> N <sup>+</sup> )
RGB:	Vermelho, Azul e Verde (“ <i>Red, blue and green</i> ”)
SSL	Iluminação de estado sólido (“ <i>Solid-state lighting</i> ”)
TGA	Análise termogravimétrica
UV-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
WLEDs	Diodos emissores de luz branca (“ <i>White-emitting LED</i> ”)
a	Antissimétrico
s	Simétrico
$\gamma$	Deformação fora do plano
$\Delta$	Deformação do anel no plano
$\delta$	Deformação no plano
$\tau$	Tempo de vida
$\nu$	Estiramento
$\phi$	Fenil
$\Phi_{Eu}^{Eu}$ (%)	Rendimento quântico intrínseco
$\Phi_L^{Ln}$ (%); Ln= Eu/Tb	Rendimento quântico total;
$\eta$	Eficiência de sensibilização
$\Omega_2$ e $\Omega_4$	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt
$A_{rad}$	Taxa de decaimento radiativo
$A_{nrad}$	Taxa de decaimento não radiativo

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1 Histórico do grupo de pesquisa.....	20
1.2 Terras Raras, Luminescência, Efeito Antena.....	21
1.3 Európio(III) e Térbio(III) .....	24
1.4 Polímeros PMMA e PVDF .....	26
1.5 <i>Drop-casting</i> .....	27
1.6 Iluminação de estado sólido (SSL) .....	28
<b>2 OBJETIVOS GERAIS.....</b>	<b>32</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	32
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>33</b>
3.1 Reagentes utilizados nas sínteses.....	33
3.2 Procedimento Experimental .....	33
3.2.1 Preparo das soluções etanólicas de Cloreto de Európio (EuCl <sub>3</sub> ) e Cloreto de Térbio (TbCl <sub>3</sub> ).....	33
3.2.2 Síntese do complexo <i>tetraquis</i> de dibenzoilmetanato de európio(III) - [C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> N <sup>+</sup> ][Eu(dbm) <sub>4</sub> ] .....	34
3.2.3 Síntese dos complexos <i>tetraquis</i> de acetilacetato de térbio(III) contendo o contra-íon Na <sup>+</sup> .....	35
3.2.4 Síntese dos complexos <i>tris</i> Eu(III) com dbm .....	36
3.2.5 Preparo dos filmes de PMMA baseado no complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac. ....	37
3.2.6 Preparo dos filmes de PVDF baseado nos complexos <i>tetraquis</i> de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac .....	39
3.3 Técnicas de Caracterização:.....	40
3.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho .....	40
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	40
3.3.3 Análise térmica, gravimétrica e diferencial (TG e DTA).....	41
3.3.4 Análise Elementar .....	41
3.3.5 Espectrometria de Massas .....	41
3.3.6 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	41
3.3.7 Rendimento Quântico .....	42
3.3.8 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) .....	42

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	43
4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção eletrônica na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis) .....	47
4.3 Análise elementar .....	48
4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	48
4.5 MALDI-TOF do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ .....	51
4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexos de Eu(III) .....	54
4.7 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo <i>tetraquis</i> de Tb(III) .....	62
4.8 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV) .....	68
4.9 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis) .....	72
4.10 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III) .....	74
4.11 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo <i>tretraquis</i> de Tb(III).....	82
4.12 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV) .....	87
4.13 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	90
4.14 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com os complexos de Eu(III) .....	91
4.15 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com o complexo <i>tetraquis</i> de Tb(III) .....	97
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O grande interesse da comunidade científica pelas propriedades físicas de íons lantanídeos vem crescendo significativamente, uma vez que compostos nos quais eles estão presentes têm apresentado resultados promissores na aplicação em lasers, sensores e materiais luminescentes<sup>1, 2,3</sup>, marcadores biológicos, agentes de contraste, imageamento celular<sup>4,5,6</sup>, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs)<sup>7,8,9</sup>, diodo emissor de luz (LED), dispositivos conversores de luz, entre outros<sup>10,11</sup>.

A fotoluminescência desses materiais pode ser explicada por meio das propriedades eletrônicas dos íons lantanídeos. No caso de íons lantanídeos trivalentes, a blindagem do orbital  $4f$  proveniente dos elétrons das camadas  $5s$  e  $5p$ , faz com que as transições  $f-f$  sofram influência mínima do ambiente químico, o que por sua vez reflete em espectros com bandas finas de emissão e alta pureza de cor<sup>12, 13,14</sup>. No entanto, a excitação direta desses íons é comprometida, devido às transições eletrônicas  $f-f$  serem proibidas pelas regras de seleção de spin e de Laporte, o que ocasiona em uma baixa absorvidade molar<sup>15</sup>.

Deste modo, uma forma comum de se contornar a baixa absorvidade molar desses íons, é a utilização de cromóforos orgânicos que sejam capazes de absorver luz e transferir energia intramolecular para o íon lantanídeo, por meio de um mecanismo conhecido como efeito antena<sup>13,16,17</sup>. Neste contexto, uma classe de ligantes bastante estudada são as  $\beta$ -dicetonas, pois elas apresentam rota de síntese fácil, alta capacidade de coordenação, solubilidade em solventes orgânicos e efeito antena acentuado, o que contribui para a formação de complexos estáveis e com ótimas propriedades ópticas<sup>18, 19,20</sup>.

Com base nisso, o estudo de materiais contendo  $\beta$ -dicetonas coordenadas a íons trivalentes de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  têm sido alvo de pesquisas há muitos anos, uma vez que o mecanismo de absorção e transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é muito eficiente dependendo da  $\beta$ -dicetona escolhida para formação do complexo. Assim, sistemas deste tipo têm se mostrado cada vez mais promissores para o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes<sup>16,21, 22</sup>.

Uma das maneiras de viabilizar a utilização desses compostos como material fotoluminescente é emergi-los em filmes poliméricos. Neste sentido, uma técnica bastante simples e muito utilizada é a *drop-casting*, a qual permite espalhar a solução polimérica contendo o complexo sobre um substrato de vidro, formando o filme por meio da evaporação do solvente<sup>23</sup>. No entanto, um dos grandes desafios da utilização dessa e de outras técnicas de preparo de filmes, é justamente manter as propriedades ópticas dos complexos inalteradas<sup>24</sup>.

Sendo assim, no presente trabalho, teve-se como proposta sintetizar e avaliar as propriedades fotoluminescentes de complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$  com  $\beta$ -dicetonas suportados em filmes poliméricos. A seguir estão alguns tópicos detalhados de forma a embasar o que foi aqui desenvolvido.

## 5 CONCLUSÃO

Os complexos *tetraquis* de európio(III) e de térbio(III) foram sintetizados e tiveram suas propriedades avaliadas através de caracterizações estruturais (FTIR, TGA, MALDI-TOF, UV-vis e Análise elementar) e ópticas (Fotoluminescência).

Através da análise dos resultados das técnicas de caracterizações foi possível comprovar a formação dos complexos  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  e  $Na[Tb(acac)_4]$ , ambos sem a presença de água na esfera de coordenação.

No que se refere aos dados de luminescência, por meio dos espectros de excitação dos complexos de európio(III), tanto *tris* quanto *tetraquis* com o contra íon caudado  $[C_{26}H_{56}N^+]$ , foi possível identificar as transições intra-configuracionais *f-f* do íon  $Eu^{3+}$ , tais como  $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ ,  $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ ,  $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$ , além de uma banda alargada característica da absorção do ligante dbm. Já no espectro de emissão, é observado bandas estreitas e intensas de emissão na região espectral do vermelho, atribuídos ao estado emissor  $^5D_0$  para o nível  $^7F_J$  ( $J=0,1,2,3,4$ ) em ambos os casos. No entanto, a análise do comportamento espectral e dos parâmetros calculados para ambos os complexos garantiu que o efeito antena está ocorrendo nos dois sistemas, mas com uma superioridade evidente quando o quarto ligante dbm está coordenado na esfera de coordenação, justificando seu posterior uso na preparação dos filmes.

O espectro de excitação do complexo *tetraquis-acac* de térbio(III), apresentou uma banda larga de excitação referente a transições  $S_0 \rightarrow S_1$  do ligante acac na faixa de 250 nm a aproximadamente 400 nm. Já no espectro de emissão foi observado bandas estreitas de emissão na região espectral do verde a partir do estado excitado  $^5D_4$ , sendo esta característica da transição  $^5D_4$  para o nível  $^7F_J$  ( $J=5,4,3,2,1$ ). Desta forma, tendo conseguido o preparo deste complexo com sucesso, e com as características ópticas determinadas, foi possível utilizá-lo também na preparação dos filmes em meio às matrizes poliméricas.

Com relação aos filmes dos complexos *tetraquis* de Eu(III) e de Tb(III) suportados em PMMA e PVDF, seu comportamento foi investigado por algumas técnicas, mas as principais características foram avaliadas a partir do estudo fotoluminescente. Os resultados sugerem que a porcentagem de dopagem de complexo em PMMA e PVDF, modifica os parâmetros fotofísicos analisados (tempo de vida, rendimento quântico intrínseco e rendimento quântico total), porém não de forma uniforme. Tanto os filmes do complexo  $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$  quanto do complexo  $Na[Tb(acac)_4]$  apresentaram valores satisfatórios de pureza de cor, os quais são próximos de 100 % e 78% respectivamente.

Dentre a série de filmes poliméricos emissores no vermelho, produzidos incorporando o complexo  $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$  em PMMA, aquele com concentração de 1% foi considerado o candidato mais promissor para a confecção dos protótipos de LED e por consequência essa mesma concentração será utilizada para a produção do dispositivo utilizando o filme da série de PVDF. Para ambas as séries de filmes (PMMA/PVDF) a pureza de cor é próxima de 100%

No caso dos filmes emissores no verde, foi constatado que a concentração de 5% em PMMA do complexo  $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$  resulta em sistema adequado para ser utilizado na produção dos LEDs, e conseqüentemente, por comparação a concentração escolhida para os filmes da série de PVDF, também será de 5%. A pureza de cor nessa concentração é de 78% para o filme de PMMA e 100% para o de PVDF.

De forma geral, comparando os valores absolutos de rendimentos quânticos, dos filmes de PMMA e PVDF, na concentração de 1%, verifica-se que os filmes de PMMA incorporados nos complexos apresentam os melhores valores, quando comparados aos seus correspondentes filmes em PVDF.

Para melhor avaliar as características dos filmes produzidos, sua homogeneidade, forma e dispersão dos complexos nos filmes, será necessária a realização de outras técnicas, como por exemplo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica. Para os filmes de PMMA contendo complexo de európio(III) e para os filmes de PVDF de ambos complexos, serão avaliadas as transições eletrônicas no processo de absorção de energia, por meio da técnica de reflectância difusa. Especificamente para os filmes utilizando o PVDF, serão realizadas medidas de DRX para confirmar a fase cristalina obtida nos filmes.



## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. West Sussex, England: Jonh Wiley and Sons, 2006, p. 263.
- <sup>2</sup> SOUKKA, T.; HARMA, H. Lanthanide Nanoparticules as Photoluminescent Reporters. In: HANNINEN, P; HARMA, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Turku, Filand: Springer, 2011.
- <sup>3</sup> AULSEBROOK, M. L., et al. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes, **Coord. Chem. Rev.**, v. 375, p. 191-220, 2018.
- <sup>4</sup> ROTOMSKIS R, STRECKYTĖ G, KARABANOVAS V. Nanodariniai diagnostikai ir gydymui: nanomedicinos link. **Medicina**, v. 42, p. 542-558, 2006.
- <sup>5</sup> ALEXANDER, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 273-342, 1995.
- <sup>6</sup> MONTEIRO, J. H.S.K. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes, **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 1-34, 2020.
- <sup>7</sup> FARIAS, R. F. de. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. p. 205.
- <sup>8</sup> QUIRINO, W. G. et al. White OLED using  $\beta$ -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1–2, p. 23-27, 2006.
- <sup>9</sup> Wang, L. et al. Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. **Adv. Opt. Mater**, v.7, n. 11, 2019.
- <sup>10</sup> REDDY, M. L. P.; DIVYA, V.; PAVITHRAN, R. Visible-light sensitized luminescent europium (III)- $\beta$ -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. **Dalton Trans.**, v. 43, p. 15249-15262, 2013.
- <sup>11</sup> YANG, D. A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED. **Synt. Met.**, v. 221, p. 236-241, 2016.
- <sup>12</sup> TRIFONOV, D. N. **THE RARE-EARTH ELEMENTS**. New York: PERGAMON PRESS, 1963.
- <sup>13</sup> FILHO SOUZA, P. C. de; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015.
- <sup>14</sup> LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**: 5. ed. São Paulo: Blucher, 1999. p.443.
- <sup>15</sup> MONTEIRO, J. H. S. K., et al. Estimating the Individual Spectroscopic Properties of Three Unique Eu(III) Sites in a Coordination Polymer. **Inorg. Chem.**, v. 57, p. 15421–15429, 2018

- 
- <sup>16</sup> ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials, **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, n.5-6, 2010.
- <sup>17</sup> MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, 2005.
- <sup>18</sup> CHAUVIN, A.-S. et al. Fluorinated  $\beta$ -diketones for the extraction of lanthanide ions: photophysical properties and hydration numbers of their Eu(III) complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 2, p. 473-480, 2006.
- <sup>19</sup> FILIPESCU, N.; SAGER, W. F.; SERAFIN, F. A.; J. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. II. Fluorescence Spectra of Europium and Terbium  $\beta$ -Diketone Chelates. **Phys. Chem.**, v. 68, n. 11, p. 3324-3346, 1964.
- <sup>20</sup> SAGER, W. F.; FILIPESCU, N.; SERAFIN, F. A.; J. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth  $\beta$ -Diketone Chelates. **Phys. Chem.**, v. 69, n. 4, p. 1092-1100, 1965.
- <sup>21</sup> VIGATO P., PERUZZO V., TAMBURINI S. The evolution of  $\beta$ -diketone or  $\beta$ -diketophenol ligands and related complexes, **Coord. Chem. Rev.**, v.253, n.7-8, p. 1099-1201, 2009.
- <sup>22</sup> MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- <sup>23</sup> JESUS, C. G. de. Filmes automontados de cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: Preparação, caracterização e aplicações. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2009.
- <sup>24</sup> ADATI, R. D. et al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New J. Chem.**, v. 36, n. 10, p. 1978-1984, 2012.
- <sup>25</sup> CAMACHO, S. A. Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis ( $\beta$ -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz. 2013. 122f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) - Ibilce- UNESP, São José do Rio Preto, 2013.
- <sup>26</sup> CAMACHO, S. A. et al. Sprayed films of europium complexes toward light conversion devices. **J. Lumin.**, v. 153, p. 272-280, 2014.
- <sup>27</sup> LEITE SILVA, C. M. B. Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e  $\beta$ -dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz. 2019. 167f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) - Ibilce- UNESP, São José do Rio Preto, 2019.

- 
- <sup>28</sup> LEITE SILVA, C. M. B., et al. Eu<sup>3+</sup>-tetrakis  $\beta$ -diketonate complexes for solid-state lighting Application. **Luminescence**, v. 34, n. 8, p.1-10, 2019.
- <sup>29</sup> LEITE SILVA, C. M. B., et al. Eu<sup>3+</sup> complex/polymer films for light-emitting diode applications. **Opt. Mater.**, v. 96, p.1-7, 2019.
- <sup>30</sup> BISPO-JR, Airton G. et al. Eu (II)-Activated Silicates for UV Light-Emitting Diodes Tuning into Warm White Light. **Advanced Engineering Materials**, v. 22, n. 8, p. 2000422, 2020.
- <sup>31</sup> BISPO-JR, Airton G. et al. Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117298, 2020.
- <sup>32</sup> GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2. ed., 1997, p.1600.
- <sup>33</sup> SHRIVER, D. F., et al. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Editora Bookman, 4. ed., 2008.
- <sup>34</sup> SOUSA FILHO P. C., SERRA, O. A. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS, **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- <sup>35</sup> SERRA, O. A., LIMA, J. F., DE SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras, **Rev. Virtual Quim.**, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2015.
- <sup>36</sup> BUNZLI J. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. **Chem. Rev.**, v. 110, n.5, p. 2729–2755, 2010.
- <sup>37</sup> AMOROSO, A. J.; POPE, S. J. A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 14, p. 4723-4742, 2015.
- <sup>38</sup> LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; Jr. ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Quím. Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- <sup>39</sup> DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- <sup>40</sup> MONTEIRO, J. H. S. K. Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetonata e o fosfinóxido quelante dppmo. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) -Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2010.
- <sup>41</sup> ALLENDORF, M. D. Et al. Luminescent Metal-Organic Frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330–52, 2009.
- <sup>42</sup> SOLOMOS, T. W. G; FRAYHLE, C, B. **Química Orgânica 2**. oitava edição. Rio de Janeiro:2006.

- 
- <sup>43</sup> WANG, L. et al. A sensitive fluorimetric method for determination of trace amounts of nitrite based on luminescence energy transfer. **J. Lum.**, v. 131, p. 83–87, 2011.
- <sup>44</sup> MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- <sup>45</sup> BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- <sup>46</sup> CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 255-259, 1965.
- <sup>47</sup> ZHENG, Y. et al. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, n. 1–2, p. 114-118, 2002.
- <sup>48</sup> CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates. **J. Phys. Chem.**, v. 66, p. 2493-9, 1962.
- <sup>49</sup> MELBY, L. R. et al. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 23, p. 5117-25, 1964.
- <sup>50</sup> JÜSTEL, T., et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 2012. p. 1-75.
- <sup>51</sup> BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coord. Chem. Rev.**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- <sup>52</sup> BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer –Verlag, p. 228, 1994.
- <sup>53</sup> REISFELD, R., et al. Intensification of rare earth luminescence in glasses. **J. Lumin.**, v. 102, p. 243-247, 2003.
- <sup>54</sup> CHEN, B.; FENG, J. Filme composto de polímero de luz branca baseado em pontos de carbono e complexos de lantanídeos, **J. Phys. Chem.**, v. 119, n. 14, p. 7865-7872, 2015.
- <sup>55</sup> JIU, H. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methylmethacrylate) matrix. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 352, n. 3, p. 197-202, 2006.
- <sup>56</sup> BISPO, A. G., et al. Red-light-emitting polymer composite based on PVDF membranes and Europium phosphor using Buriti Oil as plasticizer. **Mater. Chem. Phys.**, v. 217, p. 160-167, 2018.
- <sup>57</sup> CARLOS LUÍS, D., FERREIRA R. A. S. Coordenação local do Eu(III) em híbridos orgânicos/inorgânicos emissores de luz branca. **Quim. Nova**, v. 24, n. 4, p. 453-459, 2001.

- 
- <sup>58</sup> LI, Q.; LI, T.; WU, J. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinylpyrrolidone) Matrix. **J. Phys. Chem. B.**, v. 105, n. 49, p. 12293-12296, 2001.
- <sup>59</sup> AQUINO, K. A. S. Estabilização radiolítica do poli(metacrilato de metila) usando aditivos comerciais. 2000. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração Dosimetria e Instrumentação)- Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2000.
- <sup>60</sup> ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Lanthanideluminescence for functional materials and bio-sciences. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 189–227, 2010.
- <sup>61</sup> ZIDAN, HM et al. Parâmetros ópticos e estudos de absorção de filmes de PMMA dopados com azo-dye com radiação ultravioleta. **Jornal de ciência aplicada de polímeros**, v. 117, n. 3, p. 1416-1423, 2010.
- <sup>62</sup> JIA, N., et al. Crystallization behavior and electroactive properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and their blend films. **Polym. Test.**, v. 57, p. 302-306, 2017.
- <sup>63</sup> MA, Wenzhong et al. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 20, p. 8377-8388, 2007.
- <sup>64</sup> KAWALI, H. “The Ferroelectricity of Poly(vinylidene Fluoride)”. **Journal Appl. Phys.**, v. 8, p. 975-976, 1969.
- <sup>65</sup> GUO, Z.; NILSSON, E.; RIGDAHL, M.; HAGSTR, B. “Melt Spinning of PVDF Fibers with Enhanced  $\beta$  Phase Structure”. **Journal of Applied Polymer Science**, 2013.
- <sup>66</sup> WANG, Q. et al. “Micro structure and morphology in the PVDF films doped with  $\text{BiCl}_3$ ”. **Polym. Bull.**, v. 66, p. 821–830, 2011.
- <sup>67</sup> WANKHADE, Shivaji H. et al. PVDF–PZT nanohybrid based nanogenerator for energy harvesting applications. **Energy Reports**, v. 6, p. 358-364, 2020.
- <sup>68</sup> LEE, S.; PARK, J. W. Luminescent oxygen sensors with highly improved sensitivity based on a porous sensing film with increased oxygen accessibility and photoluminescence. **Sensor. Actuator. B Chem.**, v. 249, p. 364-377, 2017.
- <sup>69</sup> KANOUN, O. et al. Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors. **Sensors**, v. 14, p. 10042–10071, 2014.
- <sup>70</sup> BISPO JUNIOR, A. G. et al. Red-Emitting Coatings for Multifunctional UV/Red Emitting LEDs Applied in Plant Circadian Rhythm Control, **ECS J. Solid State Sci. Technol.**, v. 9, n. 1, 2020.
- <sup>71</sup> ROCHA, D. P. et al. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications, **Sens. Actuators B Chem.**, v. 269, p. 293-303, 2018.

- 
- <sup>72</sup> GIACOMELLI, R. O. Metodologia para investigação do desempenho tribológico de nanopartículas de lubrificantes sólidos na macroescala aplicada a grafeno e carbono derivado de carbetos. 2020. 148f. Tese (Doutorado em Ciências e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- <sup>73</sup> ESLAMIAN, M.; SOLTANI-KORDSHULI, F. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. **J Coat Technol Res**, v. 15, n. 2, p. 271–280, 2018.
- <sup>74</sup> G. HELD, —**Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications**, 2008, Taylor & Francis Ltd, Hoboken.
- <sup>75</sup> PATTISON, P. M., TSAO, J. Y., BRAINARD, G. C., BUGBEE, B., LEDs for photons, physiology and food, **Nature**, 563, 493-500, 2018.
- <sup>76</sup> PATTISON P. HANSEN M., M., TSAO J. Y., LED lighting efficacy: Status and directions, **C. R. Phys.** 19, 134-145, 2018.
- <sup>77</sup> OH, J.H., YANG, S.J., SUNG, Y., DO, Y.R. Excellent color rendering indexes of multipackage white LEDs, **Optics express**, v. 20, p. 20276-20285, 2012.
- <sup>78</sup> GOMES, Janaína; SERRA, Osvaldo Antonio; PIRES, Ana Maria. Blue phosphor prepared by combustion method. **Eclética Química**, v. 27, n. SPE, p. 187-196, 2002.
- <sup>79</sup> PATTISON, P. M.; HANSEN, M.; TSAO, J. Y. LED lighting efficacy: Status and directions, **Comptes Rendus Physique**, 2018, v. 19, n. 3, p. 134-145.
- <sup>80</sup> MITCH JACOBY, Tuning phosphors for better white light, C&EN, 2018, v. 96, n. 46, p. 28-33.
- <sup>81</sup> P. M. Pattison, J. Y. Tsao, G. C. Brainard & B. Bugbee LEDs for photons, physiology and food, **Nature**, v. 563, 493, 2018.
- <sup>82</sup> Jaehee Cho, Jun Hyuk Park, Jong Kyu Kim, and E. Fred Schubert White light-emitting diodes: History, progress, and future **Laser Photonics Rev.** 11, No. 2, 1600147 (2017) / DOI 10.1002/lpor.201600147.
- <sup>83</sup> Joanna McKittrick and Lauren E. Shea-Rohwer Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting **J. Am. Ceram. Soc.**, 97 [5] 1327–1352 (2014).
- <sup>84</sup> Sadao Adachi Photoluminescence properties of Mn<sup>4+</sup>-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review **Journal of Luminescence**, 202 (2018) 263–281.
- <sup>85</sup> Qiang Zhou, Leonid Dolgov, Alok M. Srivastava, Lei Zhou, Zhengliang Wang, Jianxin Shi, Miroslav D. Dramićanin, Mikhail G. Brikef and Mingmei Wu Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review **J. Mater. Chem. C**, 2018, 6, 2652.

- 
- <sup>86</sup> BISPO-JR, Airton Germano et al. Evaluation of cryo-treatment in the luminescent properties of PVDF/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite obtained by using buriti oil as additive. **Solid State Sciences**, v. 92, p. 24-30, 2019
- <sup>87</sup> BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- <sup>88</sup>TAYYARI, S. F. et al. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: A density functional theoretical study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 394-404, 2007.
- <sup>89</sup> TAYYARI, S. F.; ZEEGERS-HUYSKENS, T.; WOOD, J. L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of  $\beta$ -diketones—II.Symmetry of the hydrogen bond. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 35, n. 12, p. 1289-1295, 1979.
- <sup>90</sup> LIANG, C.Y.; SCHIMITSCHEK, E. J.; TRIAS, J. A. I.R. and Raman spectra of Europium(III) / $\beta$ -diketonates. **J. inorg, nucl. Chem.** Vol. 32, p. 811 - 831, 1970.
- <sup>91</sup> PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia- tradução da 4a edição norte-americana**. 4<sup>a</sup> edição. São Paulo: 2010.
- <sup>92</sup> BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- <sup>93</sup> TAYYARI S. F., MILANI-NEJAD F.; “Vibrational Assignment of Acetylacetone”. **Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.**; 56(14), p. 2679-2691, 2000.
- <sup>94</sup> GREN, E. Ya., GRINVALDE A. K., VANAG, G. Ya. INFRARED SPECTRA AND ENOLIZATION OF SIMPLE 1, 3- DIKETONES. **Zh. Prikl. Spektrosk**, v. 6, n. 2, p. 226-231, 1967.
- <sup>95</sup> K. Nakamoto; “**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**”, John Wiley & Sons., New York (1997).
- <sup>96</sup> BUNZLI, J.; SASTRI, V.;. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Elsevier Science**, 2003.
- <sup>97</sup> SINGH, A. K. et al. Structural, Thermal, and Fluorescence Properties of Eu(DBM)<sub>3</sub>Phen<sub>x</sub> Complex Doped in PMMA. **J. Phys. Chem. B**, 114, 13042–13051, 2010.
- <sup>98</sup> I.G.N. Silva, C.S. Cunha, A.F. Morais, H.F. Brito. Et. Al, Eu<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup>-Doped terbium-trimesic acid mofs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors, **Optical Materials**, 84 (2018) 123–12.
- <sup>99</sup> H. Xua, Q. Sunb, Z. An, Y. Wei, et al., Electroluminescence from europium(III) complexes, **Coordination Chemistry Reviews.**, v. 293–294, p. 228–249, 2015.

- 
- <sup>100</sup> Koen Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- <sup>101</sup> LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, p. 698, 1999.
- <sup>102</sup> LIMA, P. P.; JÚNIOR, A. Estudo Espectroscópico de Complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, p. 805–808, 2005.
- <sup>103</sup> R. D. Adati, S. A. M. Lima, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr, A new  $\beta$ -diketone complex with high color purity. **J. Alloys Compd.**, v. 418, p. 222-225, 2006
- <sup>104</sup> MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new  $\beta$ -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1234-1241, 2011
- <sup>105</sup> MONTEIRO, H. S. K. J. et al. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new  $\beta$ -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1234-1241, 2011.
- <sup>106</sup> CARNALL, W. T., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 3, 171, 1979.
- <sup>107</sup> GRZYB, T. LIS S., Structural and Spectroscopic Properties of  $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. **Inorg. Chem.**, 50, 8112, 2011.
- <sup>108</sup> J. R. Lakowicz. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- <sup>109</sup> SOUZA, Ernesto Rezende et al. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes contendo grupos amino e tiol livres. 2013. 258f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2013.
- <sup>110</sup> LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES JÚNIOR, Severino. Estudo espectroscópico de complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 805-808, 2005.
- <sup>111</sup> CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ . **The Journal of chemical physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.
- <sup>112</sup> Paolini, Tiago Becerra. Investigação fotoluminescente de complexos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de terras raras. 2012. 146f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2012.
- <sup>113</sup> BARNUM, D. W. Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 21, n. 3-4, p. 221-237, 1961.



- 
- <sup>114</sup> HOLM, R. H.; COTTON, u FA. Spectral Investigations of Metal Complexes of  $\beta$ -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 21, p. 5658-5663, 1958.
- <sup>115</sup> SINGH, Devender et al. Preparation and photoluminescence enhancement in terbium (III) ternary complexes with  $\beta$ -diketone and monodentate auxiliary ligands. **Cogent Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1134993, 2016.
- <sup>116</sup> BARNUM, D. W. Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 21, n. 3-4, p. 221-237, 1961.
- <sup>117</sup> ZIDAN, H. M. et al. Optical parameters and absorption studies of UV-irradiated azo dye-doped PMMA films. **Journal of applied polymer science**, v. 117, n. 3, p. 1416-1423, 2010.
- <sup>118</sup> BAI, Haolong et al. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 3, p. 250-257, 2012.
- <sup>119</sup> SENCADAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MANO, J. F. Characterization of poled and non-poled  $\beta$ -PVDF films using thermal analysis techniques, **Thermochimica Acta**, v. 424, n. 1-2, 201-207, 2004.
- <sup>120</sup> WANKHADE, Shivaji H. et al. Nanogerador baseado em nanohíbrido PVDF – PZT para aplicações de captação de energia. **Relatórios de energia**, v. 6, p. 358-364, 2020.
- <sup>121</sup> BARTOLI, Julio R. et al. Filmes ópticos poliméricos fluorados com índice de refração gradual. **Polímeros**, v. 9, p. 148-155, 1999.