

Materiais de poliuretanos e terras raras: uma revisão**Polyurethane and rare-earth materials: a review**

Article Info:

Article history: Received 2023-01-05 / Accepted 2023-04-05 / Available online 2023-04-05

doi: 10.18540/jcecv19iss3pp15627-01e

**Guilherme Manassés Pegoraro**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9075-7952>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: guilherme.pegoraro@estudante.ufscar.br**Lucas Repecka Alves**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5458-2403>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: lucasrepecka@estudante.ufscar.br**Giovanni Miraveti Carriello**ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2725-0328>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: giovannimiraveti@estudante.ufscar.br**Thais de Agrella Janolla**ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7866-9316>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: thaisjanolla@estudante.ufscar.br**Giovanni Pimenta Mambrini**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8943-5876>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: gpmambrini@ufscar.br**Maira de Lourdes Rezende**ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0677-0068>

Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales, Brasil

E-mail: maira.rezende@fatec.sp.gov.br**Aparecido Junior de Menezes**ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-489X>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: jrmenezes@ufscar.br**Resumo**

Os poliuretanos são polímeros produzidos a partir de polióis e isocianatos. Comumente, visando modificar as propriedades físico-químicas do material resultante, outras espécies químicas podem ser introduzidas na estrutura polimérica, modificando suas características mecânicas, térmicas e eletrônicas e conferindo maior estabilidade e resistência a fatores externos. Os elementos químicos das terras raras, compostos pelos lantanídeos, Y e Sc, podem conferir aos materiais características aprimoradas, sendo ainda menos pesquisados quando comparados a outros elementos químicos. No presente estudo, foi realizada uma busca sistemática na plataforma Web of Science. Não foram identificados estudos com poliuretanos e Sc, Pr, Pm, Sm, Dy e Ho, mostrando espaço para estudos inexplorados. A maioria dos artigos investigou as características luminescentes dos elementos químicos utilizados, mas também foi possível perceber tendências na mudança de propriedades mecânicas e térmicas.

Palavras-chave: Poliuretano. Terras raras. Lantanídeos.

Abstract

Polyurethanes are polymers produced from polyols and isocyanates. Commonly, aiming to modify physicochemical properties of the resulting material, other chemical species can be introduced in the polymeric structure, modifying its mechanical, thermal and electronic characteristics and conferring more stability and resistance to external factors. The rare earth chemical elements, composed of lanthanides, Y and Sc, can give the materials such improved characteristics, and are still less researched when compared to other chemical elements. In the present study, a systematic search was carried out on the Web of Science platform. No studies were identified with polyurethanes and Sc, Pr, Pm, Sm, Dy and Ho, showing room for unexplored studies. Most of the articles investigated the luminescent characteristics of the chemical elements that were used, but it was also possible to notice trends in changing mechanical and thermal properties.

Keywords: Polyurethane. Rare-earth. Lanthanides.

1. Introdução

Os terras raras são um conjunto composto por 17 elementos químicos, sendo eles os lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), com números atômicos entre 57 e 71, mais os elementos Sc e Y, com números atômicos 21 e 39, respectivamente (Serra, 2011). Os lantanídeos são conhecidos desde 1787, através da descoberta do mineral gadolinita pelo mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius (Serra *et al.*, 2015). Já o termo "terras" foi designado entre os séculos 18 e 19 devido à natureza da extração desses elementos, pois utilizavam a palavra "terra" para se referir a óxidos metálicos em geral, como "terras alcalinas". Por outro lado, o termo "raras" refere-se ao local onde tais elementos foram encontrados, inicialmente na Suécia, e sua separação é relativamente complexa. Assim, as "terras-raras" não são especificamente terras, além de serem relativamente abundantes (Sousa Filho & Serra, 2014), porque esses elementos são amplamente distribuídos por toda a crosta terrestre, mas em baixas concentrações (Serra *et al.*, 2015).

A China tem as maiores reservas de terras raras do mundo, com mais de 60% das terras raras do mundo (Serra, 2011) além de ser o maior produtor desses elementos, com 90% da oferta mundial (X. Yin *et al.*, 2021). Na comparação, o Brasil também se destaca em relação às reservas de lantanídeos, pois possui a terceira maior reserva de minérios de terras raras do mundo, com 18%, porém, sua exploração exige um investimento significativo para que a matéria-prima tenha um valor agregado como um produto final (Carriello *et al.*, 2022; Sousa Filho & Serra, 2014).

Conforme Salfate e Sánches (2022) as propriedades químicas dos elementos de terras raras são semelhantes, por isso são tratados como um grupo. O estado de oxidação mais comum fornecido para esses elementos é trivalente, embora outros estados sejam conhecidos para certos elementos. Dentro dos grupos de terras raras, os lantanídeos se destacam pela presença da camada f, responsável pelas propriedades luminescentes desses materiais, que têm se destacado em aplicações em diversas áreas, como biossensores e células solares (Salfate & Sánchez, 2022; H. Zhang *et al.*, 2020). As terras raras podem agregar várias propriedades significativas à matriz adicionada, como retardamento de chama. Ao adicionar as terras raras na matriz polimérica, vai conferir maior quantidade de resíduos inorgânicos sólidos que atuam como uma barreira na transferência de calor e massa, o que retarda as fases de combustão do material (Hobson *et al.*, 2022).

Outros materiais utilizados em diversos segmentos da sociedade são os poliuretanos (PUs), materiais plásticos originados da reação entre um reagente químico com grupos isocianatos e uma substância rica em hidroxilas, chamada polioliol. Os PUs têm aparência final de espuma, rígida ou flexível, extremamente versáteis (Alves *et al.*, 2021; Buzzi *et al.*, 2010), que podem ser aplicados em isolamento acústico, isolamento térmico e na construção civil devido às suas excelentes propriedades mecânicas (Buzzi *et al.*, 2010; Mirza *et al.*, 2006; Somarathna *et al.*, 2018). Os PUs podem ser produzidos através de dois tipos principais de síntese, nomeadamente o método de um passo e o método de dois passos. O método de uma etapa consiste em misturar todos os reagentes ao mesmo tempo, enquanto o método de duas etapas é baseado na pré-reação entre um isocianato e um diol, que formará um pré-polímero, que posteriormente reagirá com um extensor de cadeia formando o polímero. Apesar de ser um material extremamente versátil, o PU apresenta diversos

desafios, como reagentes de origem petroquímica para sua síntese e alta inflamabilidade, que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (Lima, 2007; C. Liu *et al.*, 2021; Vahabi *et al.*, 2020).

A fim de melhorar ainda mais as propriedades deste material, vários tipos de elementos de terras raras podem ser inseridos em sua estrutura, em virtude de suas características químicas, ópticas e magnéticas únicas devido à sua estrutura eletrônica única, que possuem a capacidade de fornecer inúmeros atributos tais como: aumento da resistência térmica, radiação de luz no ultravioleta e propriedades magnéticas (Chistoserdova, 2016; Fiedler *et al.*, 2007; Mendes-Felipe *et al.*, 2021; Y. Pan *et al.*, 2020). In the light of the above, this paper aims to analyze through the Web of Science platform what are the main trends involving the properties and applications of all rare earth elements with polyurethane (PU). Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo analisar através da plataforma Web of Science quais são as principais tendências envolvendo as propriedades e aplicações de todos os elementos de terras raras com poliuretano (PU).

2. Materiais e Métodos

Para a pesquisa adaptou-se a metodologia de López-Belmonte *et al.* (2021), que usa operadores booleanos para coletar dados do site Web of Science (<https://clarivate.com/webofsciencelgroup/solutions/web-of-science>) com os buscadores booleanos: (polyurethane OR polyurethanes) AND (lanthanides OR lanthanide OR "rare earth" "rare earths" OR yttrium OR scandium OR lanthanum OR cerium OR praseodymium OR neodymium OR promethium OR samarium OR europium OR gadolinium OR terbium OR dysprosium OR holmium OR terbium OR thulium OR ytterbium OR lutetium). A pesquisa foi realizada em 16 de setembro de 2022.

Em seguida, a análise foi realizada de acordo com Bearman *et al.* (2012). Primeiramente, os artigos foram categorizados em relação ao elemento terra rara abordado no trabalho e como ocorreu a produção desses artigos em função do tempo. Posteriormente, cada obra foi analisada quanto aos precursores utilizados, materiais formados e propriedades estudadas. As classificações de propriedades foram criadas de acordo como Carlomagno e Rocha (2016), que relatam:

- a) é preciso existir regras claras sobre os limites e definição de cada categoria; b) as categorias devem ser mutuamente exclusivas (o que está em uma categoria, não pode estar em outra); c) as categorias devem ser homogêneas (não ter coisas muito diferentes entre si, no mesmo grupo); d) é preciso que as categorias esgotem o conteúdo possível (não sobre conteúdos [...] que não se encaixem em alguma categoria); e) é preciso que a classificação seja objetiva, possibilitando a replicação do estudo (Carlomagno & Rocha, 2016, p. 184).

3. Resultados e Discussão

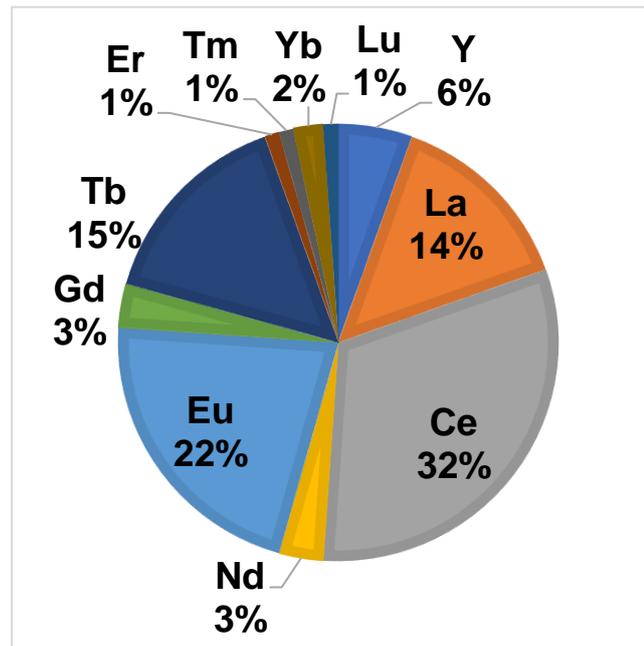
Após a busca, foram obtidos 207 resultados. Posteriormente, foram excluídos aqueles que estavam duplicados, que não apresentavam relatos de pesquisas envolvendo PU com elemento de terras raras em sua estrutura e aqueles cuja versão completa não estava disponível no Portal de Periódicos da CAPES. Assim, os critérios de inclusão foram artigos que relatassem trabalhos que investigassem de forma prática estruturas de PU com pelo menos um elemento de terras raras, sendo esta estrutura final na forma composta ou não. Ao final do processo obtivemos 80 artigos que se enquadram no escopo, os quais foram analisados em seu conteúdo. Apenas 2 artigos não foram disponibilizados na íntegra através do Portal de Periódicos da CAPES, sendo estes X.-H. Liu *et al.* (2006) e Mani e Jaganathan (2021).

A Tabela 1 apresenta a categorização dos artigos quanto ao elemento terra rara relatado na pesquisa. Como o artigo pode conter um relato de pesquisa com mais de um elemento de terras raras, o mesmo artigo pode ser citado para dois elementos.

Tabela 1 - Trabalhos selecionados por categoria de elementos de terras raras.

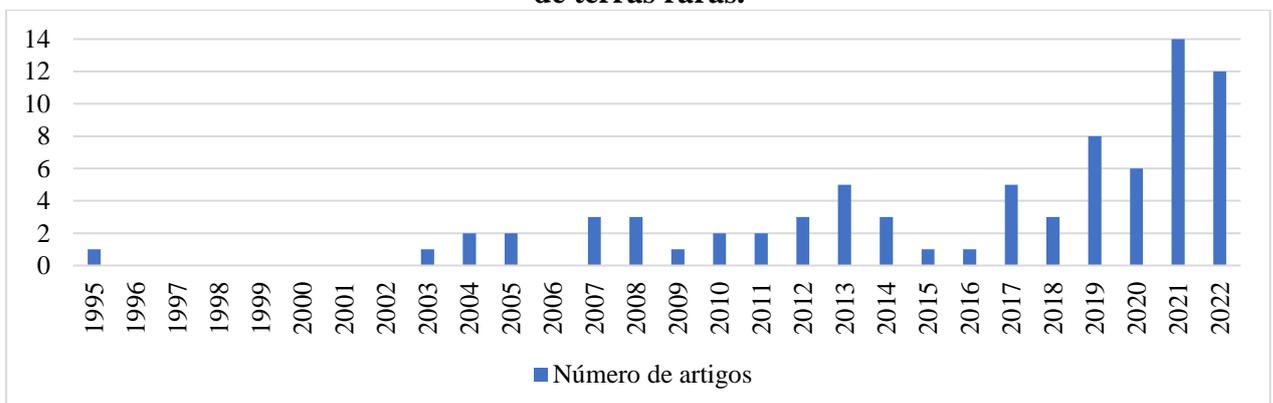
| Elemento | Referências de trabalho com ocorrência |
|-------------------------|--|
| Ítrio (Y) | (Albayrak <i>et al.</i> , 2012; X. Chen <i>et al.</i> , 2021; Ryszkowska <i>et al.</i> , 2007; Saidi & Kadkhodayan, 2021; Yao <i>et al.</i> , 2021) |
| Escândio (Sc) | - |
| Lantânio (La) | (Chi <i>et al.</i> , 2018; Gbur <i>et al.</i> , 2013; Z. Liu <i>et al.</i> , 2004; Lu <i>et al.</i> , 2013; Macaskie <i>et al.</i> , 2005; Y. Pan <i>et al.</i> , 2020; Qian <i>et al.</i> , 2020; Saidi & Kadkhodayan, 2021; Salazar-Muñoz <i>et al.</i> , 2021; X. Shen <i>et al.</i> , 2011; Xiao <i>et al.</i> , 2017; Z. Yin <i>et al.</i> , 2021; R. Yu <i>et al.</i> , 2017) |
| Cério (Ce) | (A. Saadat-Monfared & Mohseni, 2014; Anand & Sivaramakrishna, 2021; Baig & Khan, 2015; Bose <i>et al.</i> , 2022; Ferrel-Álvarez <i>et al.</i> , 2017; Fu <i>et al.</i> , 2016; Huang <i>et al.</i> , 2022; Jaganathan <i>et al.</i> , 2022; Jorcín <i>et al.</i> , 2010; Joshi <i>et al.</i> , 2022; Mani <i>et al.</i> , 2022; Martineau & Shek, 2006; Mastouri Mansourabad <i>et al.</i> , 2020; Mo <i>et al.</i> , 2019; Nguyen <i>et al.</i> , 2021; Nhiem <i>et al.</i> , 2018; Ni <i>et al.</i> , 2021; Palma-Ramírez <i>et al.</i> , 2017; G.-F. Pan <i>et al.</i> , 2022; Roitti <i>et al.</i> , 2004; Saadat-Monfared <i>et al.</i> , 2012; Saha <i>et al.</i> , 2019; Samardžija <i>et al.</i> , 2022; Unnithan <i>et al.</i> , 2014; S. Wang <i>et al.</i> , 2019; Xavier, 2021; Xie <i>et al.</i> , 2021; X. Yu <i>et al.</i> , 2021, 2022) |
| Praseodímio (Pr) | - |
| Neodímio (Nd) | (R.-C. Liu <i>et al.</i> , 2019; Mendes-Felipe <i>et al.</i> , 2021; Yao <i>et al.</i> , 2021) |
| Promécio (Pm) | - |
| Samário (Sm) | - |
| Európio (Eu) | (Fiedler <i>et al.</i> , 2007; Qian <i>et al.</i> , 2021; Li <i>et al.</i> , 2020; X. Wang <i>et al.</i> , 2012; Jiang <i>et al.</i> , 2013; Belyukova & Balamtsarashvili, 1995; Z. Zhou <i>et al.</i> , 2013; S. Zhou <i>et al.</i> , 2007; Reifeld <i>et al.</i> , 2003; Ma <i>et al.</i> , 2021; L. Gao <i>et al.</i> , 2019; Basu & Vasantharajan, 2008; Saeed <i>et al.</i> , 2005; Ilmi <i>et al.</i> , 2019; Su, Zhang, Jia, Gao, Li, He, <i>et al.</i> , 2019; W. Zhang <i>et al.</i> , 2022; Xu <i>et al.</i> , 2018; Garcia-Torres <i>et al.</i> , 2014; Reifeld <i>et al.</i> , 2009; Reifeld, 2004) |
| Gadolínio (Gd) | (Cai <i>et al.</i> , 2020; Fiedler <i>et al.</i> , 2007; X. Gao <i>et al.</i> , 2022) |
| Térbio (Tb) | (Fiedler <i>et al.</i> , 2007; Hilder <i>et al.</i> , 2008; Reifeld, 2004; Reifeld <i>et al.</i> , 2003; Rong <i>et al.</i> , 2020; Ryszkowska <i>et al.</i> , 2007; Su, Zhang, Jia, Gao, Li, Bai, <i>et al.</i> , 2019; Suenaga <i>et al.</i> , 2008; Sun <i>et al.</i> , 2010; Villagra <i>et al.</i> , 2021; J. Wang <i>et al.</i> , 2013; Xi <i>et al.</i> , 2017; Yang <i>et al.</i> , 2022; W. Zhang <i>et al.</i> , 2022) |
| Disprósio (Dy) | - |
| Hólmio (Ho) | - |
| Érbio (Er) | (Yao <i>et al.</i> , 2021) |
| Túlio (Tm) | (Cai <i>et al.</i> , 2020) |
| Ítérbio (Yb) | (Cai <i>et al.</i> , 2020; Yao <i>et al.</i> , 2021) |
| Lutécio (Lu) | (Zugle <i>et al.</i> , 2011) |

A partir dos dados da tabela 1 é possível quantificar a ocorrência de cada elemento de terras raras nos papéis, conforme pode ser observado na figura 1.

Figura 1 - Ocorrência de Elementos de Terras Raras em Artigos.

A Figura 1 mostra a predominância dos elementos cério, európio, lantânio e térbio, nessa ordem. Lantânio e cério são os dois elementos de terras raras mais abundantes na natureza e mais acessíveis no mercado (Chakhmouradian & Wall, 2012; Ganguli & Cook, 2018), o que pode ser um indicador da alta disponibilidade desses lantanídeos. O európio e o térbio, segundo e quarto elementos com maior ocorrência nos artigos, têm um preço mais elevado do que o lantânio, o lutécio e outros elementos de terras raras. De referir que se verificou uma diminuição dos preços destes dois elementos ao longo dos anos (Chakhmouradian & Wall, 2012; Eggert *et al.*, 2016; Ganguli & Cook, 2018). Possivelmente essa redução de preço ocorreu devido às potenciais aplicações que as pesquisas vêm indicando, principalmente aquelas relacionadas às suas propriedades luminescentes (Dalal *et al.*, 2022; Mohammadian *et al.*, 2022; Q.-C. Wang *et al.*, 2020).

A Figura 2 mostra o número de papéis em função do tempo. Percebe-se que atualmente há um crescente interesse em pesquisar materiais PU com elementos terra, visto que o ano com maior ocorrência de artigos foi em 2021 e o segundo em 2022. No entanto, vale ressaltar que a presente revisão foi realizada em meados de 2022, e o número de artigos publicados pode aumentar até o final de 2022.

Figura 2 - Número de artigos publicados envolvendo materiais de poliuretano com elementos de terras raras.

Ressalta-se que, embora os preços das terras raras tenham diminuído em relação ao início do século, o aumento da demanda e das pesquisas na área tornou a sociedade moderna dependente desses materiais (Song *et al.*, 2021), estes materiais são utilizados principalmente na produção de cerâmica, ligas metálicas e como catalisadores (Ganguli & Cook, 2018). O fato de a China ser atualmente o maior exportador de terras raras e a crise devido à pandemia causada pela disseminação do vírus SARS-COV-2, causador da doença COVID-19, tornaram os preços dos elementos de terras raras voláteis (Song *et al.*, 2021), pois possuem propriedades específicas, que em muitos casos não podem ser substituídas por outros elementos. Isso tem levado a China, que detém a maior fatia do mercado desses elementos, a investir fortemente em pesquisas na área, para continuar dominando esse mercado (Y. Chen & Zheng, 2019). Tais razões explicam porque a maioria dos autores dos artigos dispostos na tabela 1 são chineses, e também o aumento significativo de pesquisas envolvendo terras raras e PUs no gráfico da figura 2.

As categorias utilizadas para classificar as propriedades são apresentadas na tabela 2, o número de artigos encontrados e o percentual (N^o) em relação ao total de artigos(%). Como um único artigo pode ter estudado duas ou mais propriedades, a soma desses percentuais não chegará a 100%.

Tabela 2 - Categorias e classificação dos artigos segundo as propriedades investigadas.

| Category | Critério desta categoria | N ^o | % |
|---------------------------|---|----------------|-----|
| Atividade catalítica | Trabalhos que estudaram a atividade catalítica do material | 2 | 3% |
| Bactericida | Trabalhos que estudaram como que o material atua na eliminação de microrganismos | 1 | 1% |
| Biocompatibilidade | Trabalhos que estudaram como que o material se comportar em relação a tecidos biológicos. | 5 | 6% |
| Condutividade iônica | Trabalho que estudaram a condutividade de íons no material | 1 | 1% |
| Eletromagnética | Trabalhos que estudaram as propriedades eletromagnéticas do material. | 6 | 8% |
| Hidrofobicidade | Trabalhos que estudaram a capacidade do material em repelir água. | 3 | 4% |
| Luminescência | Trabalhos que estudaram as propriedades luminescentes do material. | 28 | 35% |
| Mecânica | Trabalhos que estudaram as propriedades mecânica do material | 11 | 14% |
| Propriedades ópticas | Trabalhos que estudaram propriedades ópticas do material, diferente da luminescência. | 2 | 3% |
| Resistência à corrosão | Trabalhos que estudaram como que a corrosão ocorre no material, quando esta é ocasionada por ações não mecânicas. | 6 | 8% |
| Resistência à radiação UV | Trabalhos que relataram como que ocorre a degradação do material pela ação da radiação ultravioleta. | 11 | 14% |
| Resistência térmica | Trabalhos que estudaram como o material se comporta com a variação de temperaturas. | 5 | 6% |
| Retardância de chama | Trabalhos que relataram como que a propagação de chama ocorre no material. | 7 | 9% |
| Sensorialidade | Trabalhos que estudaram como que o material consegue detectar determina espécie química. | 5 | 6% |
| Não houve | Trabalhos que não relataram estudos de alguma propriedade do material. | 2 | 3% |

Analisando a tabela 2 notamos a predominância das três aplicações mais investigadas nos artigos foram luminescência, propriedades mecânicas e resistência à radiação UV, ocorrendo em 35%, 14% e 14% dos artigos, respectivamente. A predominância de papéis com luminescência pode

ser justificada pela ocorrência de elementos de terras raras, muito utilizados para essas explicações (Escudero *et al.*, 2016; Ganguli & Cook, 2018; J. Shen *et al.*, 2008). Ganguli e Cook (2018) afirmam ainda que entre os elementos de terras raras, o lantânio, o cério, o európio, o térbio e o ítrio têm diversas aplicações devido à sua luminescência. Como se nota na figura 1 que o lantânio, o cério, o európio e o térbio são os mais estudados, pode-se explicar a predominância de 35% de estudos envolvendo a propriedade luminescente. As propriedades mecânicas podem ser justificadas pelo PU, pois são uma das várias características deste material (Allami *et al.*, 2021; Kojio *et al.*, 2010; Vaidya *et al.*, 2022).

3.1. Poliuretanos com Y

Tabela 3 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com ítrio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|--|---|----------------------|
| (X. Chen et al., 2021) | Compósito de poliuretano com citrato de itérbio e polifosfato de amônio | Retardância de chama |
| (Albayrak et al., 2012) | Nanocompósito de poliuretano/nanopartículas de zircônia dopado com ítrio. | Eletromagnética |
| (Saidi & Kadkhodayan, 2021) | Nanocompósito de polianilida/polyurethane com nitrato de ítrio e $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4\text{-CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$). | Eletromagnética |
| (Yao et al., 2021) | Elastômero de poliuretano com carbon dots e cloreto de ítrio. | Luminescência |
| (Ryszkowska et al., 2007) | Nanocompósito de poliuretano e granada de ítrio e alumínio dopada com térbio(III) | Luminescência |

Analisando a tabela 3, percebe-se que a propriedade predominante é a luminescência, respondendo por 40% dos trabalhos investigados com ítrio. A seguir está a propriedade retardante de chama, na qual o citrato de ítrio foi usado para obter estabilidade térmica na faixa de trabalho de 20%. Em seguida, com cerca de 20% dos trabalhos estão os compósitos com nanopartículas de zircônia, que apresentam propriedades isolantes. Finalmente, com 20% dos trabalhos investigados, o ítrio foi usado como complemento no nanocompósito de polianilina e PU para obter propriedades eletromagnéticas (Albayrak *et al.*, 2012; X. Chen *et al.*, 2021; Ryszkowska *et al.*, 2007; Saidi & Kadkhodayan, 2021; Yao *et al.*, 2021).

Ao avaliar as aplicações do PU com ítrio, a maior ocorrência concentra-se na área eletromagnética, na qual os nanocompósitos com ítrio são amplamente utilizados. O elastômero PU se destaca por apresentar proteção superficial, que se regenera por meio de respostas luminescentes. Por fim, o nanocompósito de zircônia dopado com ítrio tem aplicações em isolamento elétrico, pois a adição de aditivos inorgânicos em nanoescala influencia nas propriedades isolantes do material, com consequente melhoria (Albayrak *et al.*, 2012; Ryszkowska *et al.*, 2007; Saidi & Kadkhodayan, 2021; Yao *et al.*, 2021).

3.2. Poliuretanos com La

Tabela 4 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com lantânio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| (Y. Pan et al., 2020) | Filme de fenilfosfonato de lantânio | Retardância de chama |

| | | |
|----------------------------------|--|----------------------|
| (Saidi & Kadkhodayan, 2021) | Nanocompósito de nitrato de ítrio com polianilida, polyurethane e $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4\text{-CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1$). | Eletromagnética |
| (Z. Yin et al., 2021) | Compósito de espuma de poliuretano flexível, polifosfato de amônio e estanato de lantânio | Retardância de chama |
| (Qian et al., 2020) | Compósito de hidróxido duplo em camadas com óxido de grafeno, poliuretano termoplástico com lantânio e híbrido hidróxido/óxido de grafeno. | Retardância de chama |
| (Salazar-Muñoz et al., 2021, p.) | Compósito de poliuretano como partículas de manganita e $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$. | Eletromagnética |
| (Xiao et al., 2017) | Compósito de poliuretano hiperramificado fluorado e óxido de lantânio(III) | Hidrofobicidade |
| (Gbur et al., 2013) | Nanocompósito de poliuretano com óxido de zinco dopado com lantânio | Luminescência |
| (Z. Liu et al., 2004) | Compósito de poliuretano com cloreto de lantânio | Não relata. |
| (X. Shen et al., 2011) | Manganita com poliuretano e $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ | Propriedades ópticas |
| (Lu et al., 2013) | Filme de poliuretano com cloreto de lantânio | Biocompatibilidade |
| (R. Yu et al., 2017) | Compósito eletrólito com poliuretano e $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ | Condutividade iônica |
| (Macaskie et al., 2005) | Biofilme de hidroxiapatita, poliuretano, titânico metálico e fosfato de lantânio | Biocompatibilidade |
| (Chi et al., 2018) | Filme de poliuretano com cloreto de lantânio e poli(2-metacrilóiloxietil fosforilcolina) | Biocompatibilidade |

Conforme a tabela 4, é possível observar que a propriedade que mais aparece entre os materiais é a retardante de chama, com aproximadamente 23% dos 13 trabalhos analisados. Em seguida, na área eletromagnética, existem propriedades de absorção de ondas eletromagnéticas, emissão de infravermelho e luminescência, representando cerca de 23%. Posteriormente, na área biomédica encontram-se propriedades como adesão plaquetária e também aplicação como implantes ósseos totalizando cerca de 23% entre os trabalhos investigado (Chi *et al.*, 2018; Lu *et al.*, 2013; Y. Pan *et al.*, 2020; Qian *et al.*, 2020; Saidi & Kadkhodayan, 2021; X. Shen *et al.*, 2011; Z. Yin *et al.*, 2021).

O restante dos trabalhos analisados envolvendo compósitos e filmes apresentaram propriedades distintas, totalizando cerca de 30% desses trabalhos. Dentre as propriedades menos recorrentes, está a propriedade magnetocalórica, que é um fenômeno magnetotermodinâmico reversível, que ocorre devido à variação de um campo magnético. Além disso, apenas um trabalho entre todos os trabalhos analisados não apresentou nenhuma propriedade, foi o composto de cloreto de lantânio com PU (Gbur *et al.*, 2013; Z. Liu *et al.*, 2004; Macaskie *et al.*, 2005; Salazar-Muñoz *et al.*, 2021; Xiao *et al.*, 2017; R. Yu *et al.*, 2017).

Analisando as aplicações com materiais de PU e lantânio, observa-se que a maior aplicação desses materiais está concentrada na área biomédica, com a utilização de biofilmes e filmes para adesão plaquetária e compatibilidade com o tecido ósseo. Os filmes de substrato de PU apresentaram excelente compatibilidade sanguínea, devido à absorção de proteínas que ocorre imediatamente após a adesão plaquetária. Para compatibilidade com o tecido ósseo, foi utilizada a hidroxiapatita, pois sua natureza química é muito semelhante ao osso humano, porém possui propriedades mecânicas insatisfatórias. Devido a este fato, a adição de outros materiais como o PU é necessária. Sequencialmente, envolvendo absorção e emissão de ondas eletromagnéticas, existem os nanocompósitos de PU, que apresentam características de absorção e luminescência, além do material com manganita e PU cuja propriedade é a emissão de infravermelho, que apresentaram aplicações potenciais em construções (Chi *et al.*, 2018; Gbur *et al.*, 2013; Lu *et al.*, 2013; Macaskie *et al.*, 2005; Saidi & Kadkhodayan, 2021; X. Shen *et al.*, 2011).

Apesar de uma quantidade considerável de trabalhos envolvendo compósitos e filmes com propriedades retardantes de chama, apenas um apresentou aplicação: o compósito de polifosfato de amônio com espuma flexível de PU e lantânio na área da construção civil (Y. Pan *et al.*, 2020; Qian *et al.*, 2020; Z. Yin *et al.*, 2021).

Dentre as diversas aplicações em compósitos, destaca-se o PU hiperfluorado, que apresenta características hidrofóbicas e com aplicabilidade como material anti-incrustante. E por fim, o PU termoplástico com eletrólito cuja propriedade é a condutividade iônica tem aplicabilidade em baterias de estado sólido (Xiao *et al.*, 2017; R. Yu *et al.*, 2017).

3.3. Poliuretanos com Ce

Tabela 5 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com cério.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|--|--|---|
| (Jaganathan et al., 2022) | Compósito de poliuretano, beterraba e óxido de cério(IV). | Hidrofobicidade, biocompatibilidade e mecânica |
| (Mani et al., 2022) | Compósito de poliuretano e óxido de cério(IV). | Hidrofobicidade, biocompatibilidade e mecânica |
| (Ni et al., 2021) | Poliuretano à base de água, paligorsquita e compósito Ce ³⁺ . | Resistência à corrosão |
| (Huang et al., 2022) | Compósito de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência à corrosão, resistência à radiação UV e mecânica |
| (Xie et al., 2021) | Elastômero de óxido de poliuretano e cério(IV). | Mecânica |
| (Joshi et al., 2022) | Compósito de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência a radiação UV, Resistência à corrosão e resistência térmica |
| (Unnithan et al., 2014) | Compósito de poliuretano, biopolímero e óxido de cério(IV). | Bactericida |
| (Mastouri Mansourabad et al., 2020) | Compósito de poliuretano, óxido de silício e óxido de cério(IV). | Mecânica |
| (Nhien et al., 2018) | Compósito de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência à radiação UV |

| | | |
|---|---|---|
| (Baig & Khan, 2015) | Compósito de poliuretano e fosfato de cério(IV). | Sensorialidade ao Cu(II) |
| (Nguyen et al., 2021) | Compósito de poliuretano, óxido de silício e óxido de cério (IV). | Resistência à radiação UV |
| (G.-F. Pan et al., 2022) | Compósito de poliuretano, trifluorometanossulfonato de cério(III) e fletina. | Mecânica |
| (X. Yu et al., 2021) | Compósito de poliuretano, poliacrilato e óxido de cério(IV). | Resistência à radiação UV, resistência térmica e resistência à corrosão |
| (S. Wang et al., 2019) | Compósito de poliuretano termoplástico, óxido de cério(IV) e óxido de grafeno. | Retardância de chama |
| (Mo et al., 2019) | Compósito de poliuretano à base de água, Ce ³⁺ e montmorilonita. | Resistência à corrosão |
| (X. Yu et al., 2022) | Compósito flexível de poliuretano, estanoato de cério e grafeno. | Retardância de chama |
| (Ferrel-Álvarez et al., 2017, p.) | Compósito a base de poliuretano a base de base e óxido de cério(IV) | UV radiation resistance |
| (Jorcin et al., 2010) | Compósito com memória de forma de poliuretano com Ce ³⁺ . | Mecânica |
| (Anand & Sivaramakrishna, 2021) | Compósito de poliuretano, óxidos de fosfina e óxido de cério(IV). | Atividade catalítica |
| (Samardžija et al., 2022) | Poliuretano com Ce ³⁺ , Ti ²⁺ e Ni ²⁺ fosfatos. | Resistência a corrosão |
| (A. Saadat-Monfared & Mohseni, 2014) | Compósito de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência à radiação UV |
| (Saadat-Monfared et al., 2012) | Compósito de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência à radiação UV |
| (Saha et al., 2019) | Compósito de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV). | Sensibilidade ao H ₂ O ₂ |
| (Xavier, 2021) | Compósito de nanopartículas de poliuretano, polidopamina e óxido de cério(IV). | Resistência à corrosão |
| (Roitti et al., 2004) | Compósito de poliuretano e zircônia estabilizada com céria. | Atividade calítica |
| (Bose et al., 2022) | Compósito de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV). | Mecânica |
| (Fu et al., 2016) | Compósito de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV). | Resistência térmica |
| (Palma-Ramírez et al., 2017) | Compósito de nanopartículas de fosfato de poliuretano, poli(metacrilato de metila) e cério(III) | Luminescência e mecânicas |
| (Martineau & Shek, 2006) | Compósito de poliuretano, hidrogel e nitrato de cério (III) | Não houve |

Conforme ilustrado na figura 1, identificou-se que os estudos contendo PU e cério foram os mais encontrados na presente pesquisa, em 32% dos trabalhos, os quais estão descritos na tabela 5. Para a produção desses materiais, o cério mais frequente os precursores são nitrato de cério(III) e óxido de cério(IV). Para o segundo caso, foram encontrados precursores macroscópicos e nanoestruturados. Para a matriz polimérica, verificou-se que aproximadamente 50% dos trabalhos

adquirem o PU comercialmente, enquanto os demais costumam sintetiza-lo através da reação de vários polióis com diferentes tipos de isocianatos.

Em relação ao material final, foi possível identificar uma tendência de utilização de óxido de cério(IV), nanoestruturado ou não, na matriz de PU, causando alterações em suas propriedades físico-químicas. Em alguns trabalhos, foram encontradas combinações mais complexas em que PU e cério foram encontrados juntamente com outras espécies químicas.

A propriedade físico-química de maior interesse nos estudos analisados foi a capacidade de resistir à incidência de radiação ultravioleta que o cério pode proporcionar aos compósitos em que está inserido, o que é possível devido à absorção de UV com geração de menos radicais livres e sem muito fotoatividade (Saadat-Monfared *et al.*, 2012). Isso foi evidenciado nos trabalhos de Saadat-Monfared *et al.* (2012), Saadat-Monfared e Mohseni (2014), Ferrel-Álvarez *et al.* (2017), Nhiem *et al.* (2018), Nguyen *et al.* (2021), X. Yu *et al.* (2021), Huang *et al.* (2022) e Joshi *et al.* (2022).

As propriedades mecânicas também foram melhoradas pela adição de cério aos materiais, o que foi estudado por Jaganathan and Mani *et al.* (2021), Xie *et al.* (2021), Huang *et al.* (2022), Jaganathan *et al.* (2022), Mani *et al.* (2022) e G.-F. Pan *et al.* (2022). O trabalho relatado por Jaganathan *et al.* (2022) usara PU com óxido de cério(IV) e constataram que a adição de CeO₂ tornou o material hidrofóbico, além de aumentar o tempo de coagulação do sangue e melhorar a resistência à tração, características importantes para aplicação na engenharia de tecidos cardíacos.

Mani *et al.* (2022) desenvolveram scaffolds de PU com CeO₂ e constataram que com a adição de cério o material apresentava natureza hidrofóbica. Além disso, os testes de coagulação demonstraram um tempo de coagulação lento, bem como boa estabilidade térmica e mecânica, propriedades essenciais para uso em engenharia de tecidos.

A principal característica avaliada foi o aumento da resistência à tração, que pode ocorrer quando o tamanho dos agregados de óxido de cério(IV) são compatíveis com os domínios duros da matriz polimérica, fortalecendo a reticulação. Consequentemente, quando os aglomerados apresentam tamanhos maiores em concentrações mais altas de cério nos compósitos, as propriedades mecânicas são reduzidas (Xie *et al.*, 2021).

Dentre as outras propriedades físico-químicas de interesse que foram analisadas nos artigos aqui categorizados, destaca-se também a resistência térmica, estudada por Xie *et al.* (2021), X. Yu *et al.* (2021), Mani *et al.* (2022) e Joshi *et al.* (2022), e resistência à corrosão, verificada por Mo *et al.* (2019), Ni *et al.* (2021), Samardžija *et al.* (2022) and Huang *et al.* (2022). Dureza, hidrofobicidade e capacidade anticoagulante foram identificadas em alguns trabalhos, enquanto outras características diversas tiveram menor ocorrência, como capacidade de regeneração, resistência à absorção de água e abrasão, propriedade anticongelante e retardantes de chama.

Em seu estudo, Unnithan *et al.* (2014), m material que combinou PU, acetato de celulose, zeína e óxido de cério(IV) na forma de nanofibras demonstrou capacidade bactericida para diversas espécies, com *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella enterica*, *Staphylococcus aureus* e *Enterococcus faecalis*. Os autores identificaram que a concentração das nanofibras do compósito influencia na inibição de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, e o mecanismo de ação envolve dano à membrana celular dos microrganismos devido aos íons Ce⁴⁺ liberados pelo material.

Propriedades catalíticas também foram identificadas nos trabalhos mencionados. Em um dos casos, Roitti *et al.* (2004) observaram que a combinação do PU com a zircônia tetragonal estabilizada com céria produziu um material capaz de atuar na oxirredução de outras reações, segundo a Redução por Temperatura Programada, processo que ocorre na superfície do compósito. Em outro caso, Anande e Sivaramakrishna (2021) estudaram a propriedade catalítica de poliuretano, óxidos de fosfina e compostos de óxido de cério(IV) antes de obter derivados de biscumarina. Os resultados foram positivos e apresentaram reaproveitamento, chegando a até dez ciclos de reação com rendimentos em torno de 90% em apenas duas horas de reação a 80 °C.

Baig e Khan (2015) verificaram o uso de um compósito de PU de fosfato de cério(IV) com uma membrana permeável de troca catiônica. Medidas potenciométricas indicaram que o material foi capaz de detectar e medir íons Cu²⁺ em diferentes concentrações, e que os eletrodos

apresentaram boa reprodutibilidade e homogeneidade em sua propriedade de detecção. A detecção de outras substâncias também foi identificada no trabalho de cério, como Saha *et al.* (2019). Os pesquisadores usaram um andaime de PU embutido com nanopartículas de óxido de cério (IV) para detectar o peróxido de hidrogênio. Os testes revelaram que o material era sensível em baixas concentrações, chegando a 3,18 μM como limite de H_2O_2 . Além disso, as respostas foram rápidas e houve a possibilidade de reaproveitamento do material.

Pan *et al.* (2022) observaram que o composto de poliuretano, trifluorometanossulfonato de cério(III) e floretina formam ligações de coordenação entre os grupos hidroxila da floretina e os grupos de isocianato do pré-polímero de poliuretano, permitindo que o elastômero final tenha capacidades regenerativas. Depois de cortado e colocado em um molde, um período de 48 horas foi suficiente para que o material retomasse suas propriedades mecânicas originais, podendo retornar à resistência à tração inicial. Além disso, a termoplaticidade do compósito permite que ele seja reciclado com mais facilidade.

No estudo de Fu *et al.* (2016), propriedades anticongelantes de nanopartículas de poliuretano e óxido de cério(IV) foram verificadas. Isso foi possível devido à hidrofobicidade apresentada pelo material em determinadas condições de superfície. Segundo os autores, a morfologia e a energia de superfície afetam a interação com água e gelo, o que foi verificado por medidas de molhabilidade e microscopia eletrônica. Superfícies mais hidrofóbicas levam à formação de gelo de forma mais esférica, o que facilita a remoção em comparação com o gelo formado plano.

3.4. Poliuretanos com Nd

Tabela 6 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com neodímio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|-------------------------------------|---|---------------------|
| (Mendes-Felipe et al., 2021) | Nanocompósito de poliuretanoacrilatado, óxido de ferro(III,IV), ferita de cobalto e liga de neodímio ferro boro | Eletromagnética |
| (Yao et al., 2021) | Elastômero de poliuretano com pontos de carbono e cloreto de neodímio | Luminescência |
| (R.-C. Liu et al., 2019) | Nanocompósito de poliuretano termoplástico com óxido de neodímio(III) | Resistência térmica |

Observando a tabela 6, é possível notar uma heterogeneidade em relação às propriedades investigadas, como luminescência, resistência térmica e magnética (R.-C. Liu *et al.*, 2019; Mendes-Felipe *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2021).

Com relação às aplicações dos trabalhos analisados, o elastômero de PU contendo neodímio apresenta uma aplicação autocicatrizante responsiva à fluorescência graças ao lantanídeo em sua estrutura. Quanto ao nanocompósito de neodímio, sua propriedade magnética permite aplicações específicas envolvendo estruturas magneto-responsivas. Por fim, o nanocompósito de PU termoplástico e neodímio não apresentou aplicação (R.-C. Liu *et al.*, 2019; Mendes-Felipe *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2021).

3.5. Poliuretanos com Eu

Tabela 7 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com európio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|-------------------------------|---|---|
| (Fiedler et al., 2007) | Compósito de complexo de poliuretano e p-aminobenzoato de európio | Luminescência e resistência a radiação UV |

| | | |
|--|---|---|
| (Qian et al., 2021) | Compósito de poliuretano termoplástico, borato de zinco, e óxido de grafeno com Eu, Mg e Al | Retardância de chama |
| (Li et al., 2020) | Compósito de elastômero poliuretano e Eu | Luminescência |
| (X. Wang et al., 2012) | Compósito de nanopartículas de poliuretano à base de água e európio 1-(4-tert-butilfenil)-3-(4-metoxifenil)1,3-propanodiona | Resistência a radiação UV e resistência térmica |
| (Jiang et al., 2013) | Compósito de complexo de poliuretano, óxido de silício e európio benzóico e 1,10-fenantrolina | Luminescência |
| (Belyukova & Balamtsarashvili, 1995) | Complexo de európio tenoiltrifluoroacetona e 1,10-fenantrolina sorvidos em poliuretano | Luminescência |
| (Z. Zhou et al., 2013) | Compósito de poliuretano, óxido de silício e európio | Luminescência |
| (S. Zhou et al., 2007) | Compósito de poliuretano com complexo de európio com o ácido metacrílico | Luminescência |
| (Reisfeld et al., 2003) | Compósito de poliuretano, óxido de silício, zircônio, criptato de európio, sulfeto de európio e óxido de európio | Luminescência |
| (Ma et al., 2021) | Elastômero de poli(siloxano-uretano) e európio. | Luminescência |
| (L. Gao et al., 2019) | Compósito de poliuretano com complexo de p-hidroxibeinzóico de európio | Luminescência |
| (Basu & Vasantharajan, 2008) | Compósito de poliuretano e európio tenoiltrifluoroacetato | Luminescência |
| (Saeed et al., 2005) | Compósito de de poliuretano e 1-(2-piridilazo)-2-naftol com Eu^{3+} sorvido | Não há |
| (Ilmi et al., 2019) | Compósito de poliuretano e 2,2-dipiridilamina tenoiltrifluoroacetato de európio | Resistência a radiação UV, resistência térmica e mecânica |
| (Su, Zhang, Jia, Gao, Li, He, et al., 2019) | Compósito de poliuretano com complexo de tenoiltrifluoroacetato 1,10-fenantrolina de európio | Luminescência, sensoralidade ao Cu(II) |
| (W. Zhang et al., 2022) | Compósito de poliuretano com pontos quânticos de enxofre e 2,2-dipiridilamina de európio | Luminescência e mecânica |
| (Xu et al., 2018) | Compósito de poliuretano e tenoiltrifluoroacetato 1,10-fenantrolina de európio | Luminescência |
| (Garcia-Torres et al., 2014) | Compósito de poliuretano e tenoiltrifluoroacetato 1,10-fenantrolina de európio | Luminescência |
| (Reisfeld et al., 2009) | Compósitos de poliuretano, óxido de silício, nanopartículas de prata e complexos de európio | Luminescência |

| | | |
|------------------|---|---------------|
| (Reisfeld, 2004) | Compósito de poliuretano, zircônia e sulfeto de európio | Luminescência |
|------------------|---|---------------|

Materiais contendo európio e PU foram identificados em 23% dos artigos revisados. Para sua produção, observou-se tendência semelhante aos estudos envolvendo o cério. Alguns autores sintetizam seu próprio PU a partir de vários polióis e isocianatos, enquanto outros compram o produto comercialmente. Como precursores de európio, o cloreto de európio e o óxido de európio foram os mais comumente usados, seguidos pelo nitrato de európio. No entanto, uma diferença com o cério é a aparência de complexos de európio, como complexo de európio tenoiltrifluoroacetato ou complexo de ácido p-hidroxibenzóico de európio, na estrutura final dos compósitos produzidos.

Através da tabela 7, foi possível perceber que a propriedade físico-química mais explorada dos compósitos de PU e európio foi a luminescência, presente em quase todos os trabalhos analisados. Os metais de terras raras, principalmente o európio, são capazes de reagir a estímulos externos e proporcionar transições eletrônicas no subnível f, conferindo propriedade luminescente ao compósito no qual está inserido (Li *et al.*, 2020).

Em um dos trabalhos, Su *et al.* (2019) descobriram que a luminescência do compósito de PU com complexos de európio cessa com a adição dos íons Cu^{2+} , permitindo que o material atue como um detector desses íons em soluções aquosas em baixas concentrações como 0,28 μM , enquanto outros íons não causaram tal alteração. Além disso, a luminescência pode ser reutilizada após a lavagem, enquanto a adição do complexo 1,10-fenantrolina aumentou ainda mais a reutilização do detector.

Embora a luminescência também tenha sido estudada, o trabalho de W. Zhang *et al.* (2022) identificaram a propriedade regenerativa no compósito de poliuretano, pontos quânticos de enxofre e complexo de európio 2,2-dipiridilamina. O processo de regeneração geralmente ocorre por meio do uso de vínculos dinâmicos capazes de se restaurar. O material final apresentou boas propriedades mecânicas, sendo alongado até oito vezes sem quebrar e podendo suportar até 2700 vezes o seu próprio peso. Testes de regeneração mostraram que as propriedades mecânicas permanecem praticamente inalteradas, mesmo após o corte intencional do material.

3.6. Poliuretanos com Gd

Tabela 8 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com gadolínio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|--------------------------------|---|---------------|
| (Fiedler <i>et al.</i> , 2007) | Composto de poliuretano e <i>p</i> -aminobenzoatos de térbio | Luminescência |
| (Cai <i>et al.</i> , 2020) | Polyurethane composite with hexagonal phase sodium gadolinium fluoride doped with ytterbium Compósito de poliuretano com fase hexagonal fluoreto de gadolínio e sódio dopado com túlio | Luminescência |
| (X. Gao <i>et al.</i> , 2022) | Nanocompósito de poliuretano e pentaacetato de gadolínio-dietilenotriamina e ácido fólico. | Luminescência |

Conforme a tabela 8, a propriedade predominante é a luminescência, totalizando cerca de 66% entre os trabalhos de gadolínio investigados. O outro trabalho restante tem a propriedade do agente de contraste (Cai *et al.*, 2020; Fiedler *et al.*, 2007; X. Gao *et al.*, 2022).

Ao examinar as aplicações entre PU e gadolínio, nota-se que todos os compósitos que apresentaram propriedade luminescente foram aplicados em sistemas ópticos, como em dispositivos e detectores. Por outro lado, o nanocompósito com propriedade de agente de contraste foi utilizado

para diagnóstico tumoral devido à alta fluorescência do gadolínio (Cai *et al.*, 2020; Fiedler *et al.*, 2007; X. Gao *et al.*, 2022).

3.7. Poliuretanos com Tb

Table 9 - Selected works involving polyurethane with terbium.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|--|--|--|
| (Fiedler <i>et al.</i> , 2007) | Compósito de poliuretano e p-aminobenzoatos de térbio | Luminescência |
| (Ryszkowska <i>et al.</i> , 2007) | Nanocompósito de poliuretano e granada de ítrio-alumínio dopado com térbio(III) | Luminescência |
| (Reisfeld <i>et al.</i> , 2003) | Filmes de zircônio-sílica-poliuretano com sulfeto de térbio Filmes de zircônio-sílica-poliuretano com térbio tri-(difenilfosforilamina) | Luminescência |
| (W. Zhang <i>et al.</i> , 2022) | Crosslink de poliuretano e polietileno glicol com pontos quânticos de enxofre com Na ₃ [Tb(dpa) ₃] | Luminescência |
| (Reisfeld, 2004) | Compósito de poliuretano e sulfeto de térbio e compósito de poliuretano com óxido de térbio | Luminescência |
| (Xi <i>et al.</i> , 2017) | Compósito de poliuretano com polimetil metacrilato funcionalizado com térbio (III) | Luminescência |
| (Hilder <i>et al.</i> , 2008) | Compósito de poliretano com carboxilato de térbio Compósito de poliuretano com dietilenoglicolhexafluoroacetilacetato de térbio | Propriedades ópticas |
| (Rong <i>et al.</i> , 2020) | Compósito de poliuretano e sílica funcionalizada com térbio(III) | Sensorialidade à dopamina |
| (J. Wang <i>et al.</i> , 2013) | Compósito de poliuretano e sílica funcionalizada com térbio(III) | Luminescência |
| (Su, Zhang, Jia, Gao, Li, Bai, <i>et al.</i> , 2019) | Poliuretano com antranililato de térbio | Sensorialidade o H ₂ PO ₄ ⁻ |
| (Sun <i>et al.</i> , 2010) | Poliuretano com térbio-tris[(2-hidroxi-benzoil)-2-aminoetil]amina | Luminescência |
| (Yang <i>et al.</i> , 2022) | Composto de poliuretano com [Tb(PABA) ₃ Phen]. (PABA = P- ácido aminobenzóico) | Luminescência e resistência à radiação UV |
| (Villagra <i>et al.</i> , 2021) | Poliuretano com nitrato de térbio e poliuretano com [TbL(NO ₃) ₂](NO ₃)(H ₂ O), being (L = N6 ligante macrocíclico) | Luminescência |
| (Suenaga <i>et al.</i> , 2008) | Poliuretano revestido com Fe _{3,2} Tb | Eletromagnética |

De acordo com a tabela 9, nota-se a predominância do estudo das propriedades luminescentes do térbio (Fiedler *et al.*, 2007; Reisfeld, 2004; Reisfeld *et al.*, 2003; Ryszkowska *et al.*, 2007; Sun *et al.*, 2010; Villagra *et al.*, 2021; J. Wang *et al.*, 2013; Xi *et al.*, 2017; W. Zhang *et al.*, 2022), todos os artigos afirmam que a luminescência é uma característica potencial dos compostos de térbio para aplicações fotoquímicas e fotofísicas. O trabalho de de Reisfeld (2004) não relata os precursores, é porque o trabalho foi escrito por Renata Reisfeld em memória do professor Christian K. Jørgensen, não detalhando como os materiais discutidos no trabalho foram obtidos.

Hilder *et al.* (2008) e Yang *et al.* (2022) embora não focando na luminescência de compostos de térbio, também estudaram as propriedades ópticas. O relatório de obtenção do composto transparente por Hilder *et al.* (2008) torna-se interessante porque indica a possibilidade de obtenção destes tipos de materiais. Yang *et al.* (2022) contribuíram para o estudo da aplicação de lantanídeos como aditivo para resistência à degradação pela radiação UV, o que se atribui à propriedade de fluorescência que os compostos de térbio possuem. Suenaga *et al.* (2008) analisou PU revestido com uma liga de ferro-térbio, estudando como o material se deforma quando submetido a um campo magnético. Os autores concluíram que a amostra tem uma alta suscetibilidade à deformação devido à flexibilidade inerente do PU.

Rong *et al.* (2020) e Su *et al.* (2019) desenvolver materiais que tenham a capacidade de atuar como sensores devido ao íon Tb(III) em sua estrutura. Rong *et al.* (2020) sintetizaram um material sensível à molécula de dopamina em solução aquosa, mostrando que o material tem seletividade e pode ser utilizado para a detecção rápida e eficaz de dopamina. Os autores apontam que esse tipo de material poderá futuramente ser utilizado em equipamentos de laboratório e produzidos a partir de impressão 3D. Su *et al.* (2019) desenvolveram um material que pode detectar o íon H_2PO_4^- , muito recorrente em sistemas biológicos e uma das espécies químicas utilizadas para determinar a pureza da água. Os autores afirmam que o material é sensível e altamente seletivo, e que o cromóforo utilizado (com térbio em sua estrutura) liga-se por ligação covalente à estrutura do PU, tornando o material estável e podendo ser utilizado diversas vezes.

3.8. Poliuretano com Er

Tabela 10 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com érbio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|----------------------------|--|---------------|
| (Yao <i>et al.</i> , 2021) | Elastômero de poliuretano com pontos de carbono e cloreto de érbio | Luminescência |

Conforme mostrado na tabela 10, existe apenas um papel de elastômero PU que utilizou o lantanídeo de érbio, que contém a propriedade de fluorescência. Além do material apresentar aplicação para cicatrização de arranhões em sua superfície, por ser um material funcional, também obteve alta dureza (Yao *et al.*, 2021).

3.9. Poliuretano com Tm

Tabela 11 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com túlio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|----------------------------|--|---------------|
| (Cai <i>et al.</i> , 2020) | Compósito de poliuretano com fase hexagonal fluoreto de gadolínio e sódio dopado com túlio | Luminescência |

De acordo com a tabela 11, foi encontrado apenas um trabalho sobre um compósito de PU, que utilizou túlio, que apresenta propriedades luminescentes. Quanto às aplicações deste lantanídeo, destacam-se suas aplicações ópticas, que podem ser aplicadas em sistemas fotovoltaicos e memórias ópticas (Cai *et al.*, 2020).

3.10. Poliuretanos com Yb

Tabela 12 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com itérbio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|----------------------------|--|---------------|
| (Yao <i>et al.</i> , 2021) | Elastômero de poliuretano com dots de carbono e cloreto de itérbio | Luminescência |

| | | |
|--------------------|---|---------------|
| (Cai et al., 2020) | Compósito de poliuretano com fluoreto de gadolínio e sódio em fase hexagonal dopado com itérbio | Luminescência |
|--------------------|---|---------------|

Conforme a tabela 12, entre os dois trabalhos investigados, a propriedade comum encontrada é a luminescência. Quanto à aplicação, o elastômero de PU e térbio pode ser aplicado na área de revestimentos protetores, que podem ser utilizados para telas flexíveis. O compósito contendo itérbio tem sua aplicação voltada para nanodispositivos com propriedades luminescentes como lasers (Cai *et al.*, 2020; Yao *et al.*, 2021).

3.11. Poliuretano com Lu

Tabela 13 - Trabalhos selecionados envolvendo poliuretano com lutécio.

| Trabalho | Material final | Propriedade |
|----------------------|--|-----------------|
| (Zugle et al., 2011) | Compósito de poliuretano com acetato de 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)- (tetracarboxifenoxiftalocianinato) lutécio(III) | Eletromagnética |

Observando a tabela 13, foi encontrado apenas um trabalho de compósito PU que utilizou lutécio, que apresenta propriedade diamagnética. Este material pode ser utilizado em reações fotocatalíticas, com possibilidade de aplicação para degradação de poluentes (Zugle *et al.*, 2011).

4. Conclusões

Com base no estudo aqui apresentado, foi possível identificar uma ampla gama de artigos listados na plataforma Web of Science envolvendo materiais contendo PU e elementos de terras raras, embora nem todos estivessem representados. A análise indicou que cério, európio, térbio e lantânio são os elementos químicos de terras raras mais frequentemente combinados com matrizes de PU, provavelmente devido à sua maior abundância e ao interesse em suas propriedades físico-químicas, que podem valorizar o material final.

Em menor proporção, artigos envolvendo UP com ítrio, neodímio, gadolínio, érbio, túlio, itérbio e lutécio também foram categorizados. Não foram encontrados trabalhos combinando PU com escândio, praseodímio, promécio, samário, disprósio e hólmio, indicando que a linha de pesquisa ainda tem potencial para consolidação de novos materiais.

Verificou-se que a propriedade físico-química de maior interesse na combinação do PU com elementos de terras raras foi a luminescência, sendo que a maioria dos trabalhos para cada elemento químico analisado enfoca tal propriedade, com exceção do lantânio, cério e lutécio, que apresentaram respectivamente características de retardamento de chama, resistência à luz ultravioleta e diamagnetismo.

No geral, a análise mostrou que os elementos químicos de terras raras podem ser inseridos em matrizes de PU e suas características utilizadas no material resultante para diferentes aplicações. Muitas vezes, combinações mais complexas têm sido feitas, inserindo outros metais, complexos, óxidos, polímeros e até moléculas bioativas, permitindo a aplicação de novos compósitos como revestimentos, anticoagulantes, resinas poliméricas resistentes na área de engenharia e regeneração de tecidos e até mesmo como bactericidas.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pelo Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

Referências

- A. Saadat-Monfared, & Mohseni, M. (2014). Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber; Part 2: Structural and mechanical studies upon UV exposure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 752–757. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.064>
- Albayrak, S., Becker-Willinger, C., Aslan, M., & Veith, M. (2012). Influence of nano-scaled zirconia particles on the electrical properties of polymer insulating materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(1), 76–82. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6148504>
- Allami, T., Alamiery, A., Nassir, M. H., & Kadhum, A. H. (2021). Investigating Physio-Thermo-Mechanical Properties of Polyurethane and Thermoplastics Nanocomposite in Various Applications. *Polymers*, 13(15), Article 15. <https://doi.org/10.3390/polym13152467>
- Alves, L. R., Carriello, G. M., Pegoraro, G. M., & Filho, J. F. (2021). A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: Uma revisão. *Disciplinarum Scientia / Naturais e Tecnológicas*, 22(1), Article 1. <https://doi.org/10.37779/nt.v22i1.3711>
- Anand, A. S. V., & Sivaramakrishna, A. (2021). New cerium-loaded phosphine oxide-functionalized polyurethane foam materials – Synthesis, stability, comparison of coordination behavior and catalytic applications. *Reactive and Functional Polymers*, 169, 105070. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105070>
- Baig, U., & Khan, A. (2015). Polyurethane-based cation exchange composite membranes: Preparation, characterization and its application in development of ion-selective electrode for detection of copper(II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.045>
- Basu, B. B. J., & Vasantharajan, N. (2008). Temperature dependence of the luminescence lifetime of a europium complex immobilized in different polymer matrices. *Journal of Luminescence*, 128(10), 1701–1708. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.03.024>
- Bearman, M., Smith, C. D., Carbone, A., Slade, S., Baik, C., Hughes-Warrington, M., & Neumann, D. L. (2012). Systematic review methodology in higher education. *Higher Education Research & Development*, 31(5), 625–640. <https://doi.org/10.1080/07294360.2012.702735>
- Belyukova, S., & Balamtsarashvili, G. (1995). Luminescence determination of europium microquantities after its preconcentration on polyurethane foam. *Talanta*, 42(12), 1833–1838. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01637-6](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01637-6)
- Bose, N., Rajappan, K., Selvam, S., Natesan, G., & Danagody, B. (2022). CeO₂@PU sandwiched in chitosan and cellulose acetate layer as Cs-CeO₂@PU-CA triple-layered membrane for chromium removal. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22078-w>
- Buzzi, O., Fityus, S., & Sloan, S. W. (2010). Use of expanding polyurethane resin to remediate expansive soil foundations. *Canadian Geotechnical Journal*, 47(6), 623–634. <https://doi.org/10.1139/T09-132>
- Cai, G., Wang, K., Xiong, Q., Viana, B., & Xiong, J. (2020). RETRACTED ARTICLE: Enhanced luminescence of Mo³⁺-doped β-NaREF₄ nanowires prepared via coprecipitation–solvothetical ion-exchange method and their application in upconversion polyurethane composite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(11), 8359–8369. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03371-1>
- Carlomagno, M. C., & Rocha, L. C. da. (2016). Como criar e classificar categorias para fazer análise de conteúdo: Uma questão metodológica. *Revista Eletrônica de Ciência Política*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.5380/recp.v7i1.45771>
- Carriello, G. M., Pegoraro, G. M., Alves, L. R., & Mambrini, G. P. (2022). Pirocloros em Ciência dos Materiais: Uma revisão dos trabalhos disponíveis na Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações. *Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*. <https://doi.org/10.18265/1517-0306a2022id7107>

- Chakhmouradian, A. R., & Wall, F. (2012). Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8(5), 333–340. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>
- Chen, X., Wang, K., Li, S., & Jiao, C. (2021). Effects of flame retardants integrated with citrate and ammonium polyphosphate on thermal stability and flame retardancy of thermoplastic polyurethane elastomer. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(8), 2866–2878. <https://doi.org/10.1002/pat.5296>
- Chen, Y., & Zheng, B. (2019). What Happens after the Rare Earth Crisis: A Systematic Literature Review. *Sustainability*, 11(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/su11051288>
- Chi, C., Sun, B., Zhou, N., Zhang, M., Chu, X., Yuan, P., & shen, J. (2018). Anticoagulant polyurethane substrates modified with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) via SI-RATRP. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 163, 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.01.005>
- Chistoserdova, L. (2016). Lanthanides: New life metals? *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 32(8), 138. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2088-2>
- Dalal, A., Nehra, K., Hooda, A., Singh, S., Singh, D., & Kumar, S. (2022). Synthesis, Optoelectronic and Photoluminescent Characterizations of Green Luminous Heteroleptic Ternary Terbium Complexes. *Journal of Fluorescence*, 32(3), 1019–1029. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-02920-7>
- Eggert, R., Wadia, C., Anderson, C., Bauer, D., Fields, F., Meinert, L., & Taylor, P. (2016). Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains. *Annual Review of Environment and Resources*, 41(1), 199–222. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-110615-085700>
- Escudero, A., Carrillo-Carrión, C., Zyuzin, M. V., & Parak, W. J. (2016). Luminescent Rare-earth-based Nanoparticles: A Summarized Overview of their Synthesis, Functionalization, and Applications. *Topics in Current Chemistry*, 374(4), 48. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0049-8>
- Ferrel-Álvarez, A. C., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Cong, H., Brachetti-Sibaja, S. B., & López-Oyama, A. B. (2017). Intensification of Electrochemical Performance of AA7075 Aluminum Alloys Using Rare Earth Functionalized Water-Based Polymer Coatings. *Polymers*, 9(5), Article 5. <https://doi.org/10.3390/polym9050178>
- Fiedler, T., Hilder, M., Junk, P. C., Kynast, U. H., Lezhnina, M. M., & Warzala, M. (2007). Synthesis, Structural and Spectroscopic Studies on the Lanthanoid p-Aminobenzoates and Derived Optically Functional Polyurethane Composites. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007(2), 291–301. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600797>
- Fu, S.-P., Sahu, R. P., Diaz, E., Robles, J. R., Chen, C., Rui, X., Klie, R. F., Yarin, A. L., & Abiade, J. T. (2016). Dynamic Study of Liquid Drop Impact on Supercooled Cerium Dioxide: Anti-Icing Behavior. *Langmuir*, 32(24), 6148–6162. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00847>
- Ganguli, R., & Cook, D. R. (2018). Rare earths: A review of the landscape. *MRS Energy & Sustainability*, 5, E9. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>
- 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, X., Tang, J., Li, M., Lin, C., & Wang, P. (2022). Magnetic Resonance Imaging and RNA Interference of Tumor with a Reducible Poly(urethane-amine) Nanocomposite System. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(1), 289–300. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01298>
- García-Torres, J., Bosch-Jimenez, P., Torralba-Calleja, E., Kennedy, M., Ahmed, H., Doran, J., Gutierrez-Tauste, D., Bautista, L., & Della Pirriera, M. (2014). Highly efficient luminescent materials: Influence of the matrix on the photophysical properties of Eu(III) complex/polymer hybrids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 283, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.03.013>

- Gbur, T., Vlk, M., Čuba, V., Beitlerová, A., & Nikl, M. (2013). Preparation and luminescent properties of ZnO:Ga(La)/polymer nanocomposite. *Radiation Measurements*, *56*, 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.01.053>
- Hilder, M., Junk, P. C., Lezhnina, M. M., Warzala, M., & Kynast, U. H. (2008). Rare earth functionalized polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, *451*(1), 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.114>
- Hobson, J., Yin, G.-Z., Yu, X., Zhou, X., Prolongo, S. G., Ao, X., & Wang, D.-Y. (2022). 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. <https://doi.org/10.3390/ma15175867>
- Huang, R., Du, X., Wang, H., Cheng, X., & Du, Z. (2022). Highly stretchable polyurethane coating based on functionalized cerium oxide nanoparticles for anti-corrosive/UV protection. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(15), 51927. <https://doi.org/10.1002/app.51927>
- Ilmi, R., Anjum, S., Haque, A., & Khan, M. S. (2019). 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. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111968>
- Jaganathan, S. K., Mani, M. P., Fauzi bin Ismail, A., Mohd Khudzari, A. Z., & Faudzi, A. A. M. (2022). Engineered properties of polyurethane laden with beetroot and cerium oxide for cardiac patch application. *Journal of Industrial Textiles*, *51*(2_suppl), 3219S-3237S. <https://doi.org/10.1177/15280837211054218>
- Jiang, C., Zhang, Y., Wang, Q., & Wang, T. (2013). Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(5), 2959–2965. <https://doi.org/10.1002/app.39024>
- Jorcin, J.-B., Scheltjens, G., Van Ingelgem, Y., Tourwé, E., Van Assche, G., De Graeve, I., Van Mele, B., Terryn, H., & Hubin, A. (2010). Investigation of the self-healing properties of shape memory polyurethane coatings with the ‘odd random phase multisine’ electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, *55*(21), 6195–6203. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.027>
- Joshi, M., Sandhoo, R., & Adak, B. (2022). Nano-ceria and nano-zirconia reinforced polyurethane nanocomposite-based coated textiles with enhanced weather resistance. *Progress in Organic Coatings*, *165*, 106744. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106744>
- Kojio, K., Furukawa, M., Nonaka, Y., & Nakamura, S. (2010). Control of Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers by Restriction of Crystallization of Soft Segment. *Materials*, *3*(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/ma3125097>
- Li, M., Lyu, Q., Sun, L., Peng, B., Zhang, L., & Zhu, J. (2020). Fluorescent Metallosupramolecular Elastomers for Fast and Ultrasensitive Humidity Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *12*(35), 39665–39673. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11278>
- Lima, V. de. (2007). *Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos* [DiSSERTAÇÃO]. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- Liu, C., Zhang, T., Luo, Y., Wang, Y., Li, J., Ye, T., Guo, R., Song, P., Zhou, J., & Wang, H. (2021). Multifunctional polyurethane sponge coatings with excellent flame retardant, antibacterial, compressible, and recyclable properties. *Composites Part B: Engineering*, *215*, 108785. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108785>
- Liu, R.-C., Liu, K., Du, Y., Xu, X.-W., & Jia, R.-P. (2019). Microphase separation and properties of TPU/Nd₂O₃ nanocomposites. *Materials Research Express*, *6*(5), 055321. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0688>
- Liu, X.-H., Zhao, Y., Wang, D.-J., Liu, Z., Sun, X.-Y., Wu, J.-G., & Xu, D. (2006). Interaction of polyurethane and terbium acetylacetonate composite. *Chemical Journal of Chinese Universities -Chinese Edition-*, *27*, 1974–1977.

- Liu, Z., Liu, X., Cao, C., Sun, X., Weng, S., Xu, D., & Wu, J. (2004). [The interaction between La and polyurethane system]. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi = Guang Pu*, 24(5), 536–538.
- López-Belmonte, J., Segura-Robles, A., Moreno-Guerrero, A.-J., & Parra-González, M.-E. (2021). Robotics in Education: A Scientific Mapping of the Literature in Web of Science. *Electronics*, 10(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/electronics10030291>
- Lu, C., Zhou, N., Xiao, Y., Tang, Y., Jin, S., Wu, Y., & Shen, J. (2013). Reverse atom transfer radical polymerization (RATRP) for anti-clotting PU-LaCl₃-g-P(MPC) films. *Applied Surface Science*, 264, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.096>
- Ma, X., Zhou, D., Liu, L., Wang, L., Yu, H., Li, L., & Feng, S. (2021). Reprocessable Supramolecular Elastomers of Poly(Siloxane-Urethane) via Self-Complementary Quadruple Hydrogen Bonding. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 222(14), 2100116. <https://doi.org/10.1002/macp.202100116>
- Macaskie, L. E., Yong, P., Paterson-Beedle, M., Thackray, A. C., Marquis, P. M., Sammons, R. L., Nott, K. P., & Hall, L. D. (2005). A novel non line-of-sight method for coating hydroxyapatite onto the surfaces of support materials by biomineralization. *Journal of Biotechnology*, 118(2), 187–200. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.03.006>
- Mani, M. P., & Jaganathan, S. K. (2021). Physico-chemical and mechanical properties of novel electrospun polyurethane composite with enhanced blood compatibility. *Pigment & Resin Technology*, 51(1), 53–59. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2020-0072>
- Mani, M. P., Jaganathan, S. K., & Khudzari, A. Z. M. (2022). Evaluation of electrospun polyurethane scaffolds loaded with cerium oxide for bone tissue engineering. *Journal of Industrial Textiles*, 51(2_suppl), 3413S-3429S. <https://doi.org/10.1177/15280837211006668>
- Martineau, L., & Shek, P. N. (2006). Evaluation of a bi-layer wound dressing for burn care. II. In vitro and in vivo bactericidal properties. *Burns: Journal of the International Society for Burn Injuries*, 32(2), 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2005.08.012>
- Mastouri Mansourabad, A., Azadfallah, M., Tarmian, A., & Efhami Sisi, D. (2020). Nano-cerium dioxide synergistic potential on abrasion resistance and surface properties of polyurethane-nanocomposite coatings for esthetic and decorative applications on wood. *Journal of Coatings Technology and Research*, 17(6), 1559–1570. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00374-9>
- Mendes-Felipe, C., Garcia, A., Salazar, D., Vilas-Vilela, J. L., & Lanceros-Mendez, S. (2021). Photocurable magnetic materials with tailored functional properties. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100143. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100143>
- Mirza, J., Tremblay, S., Sebbagh, F., & Ballivy, G. (2006). Performance of waterstops at different temperatures. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33(6), 748–755. <https://doi.org/10.1139/106-020>
- Mo, Q., Li, W., Yang, H., Gu, F., Chen, Q., & Yang, R. (2019). Water resistance and corrosion protection properties of waterborne polyurethane coating enhanced by montmorillonite modified with Ce³⁺. *Progress in Organic Coatings*, 136, 105213. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105213>
- Mohammadian, E., Rahimpour, E., Alizadeh-Sani, M., Foroumadi, A., & Jouyban, A. (2022). An overview on terbium sensitized based-optical sensors/nanosensors for determination of pharmaceuticals. *Applied Spectroscopy Reviews*, 57(1), 39–76. <https://doi.org/10.1080/05704928.2020.1843174>
- Nguyen, B., Pham, C., Nguyen, C., Doan, D., Lim, D., Pham, N., Mai, N., Cao, V., Tran, D., & Dao, N. (2021). Porous nonhierarchical CeO₂-SiO₂ nanocomposites for improving the ultraviolet resistance capacity of polyurethane coatings. *Materials Research Express*, 8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abff77>
- Nhiem, D. N., Bac, N. Q., Dung, D. T., Chuc, P. N., Chi, N. T. H., & Lim, D. T. (2018). Novel anti-ultraviolet performances of thin films polyurethane containing nano-mixed oxides CeO₂-

- TiO₂. *Advances in Mechanical Engineering*, 10, 168781401881677. <https://doi.org/10.1177/1687814018816770>
- Ni, L., Li, S., Liu, Y., Jiang, X., Cai, P., Feng, L., Zhang, S., & Gao, X. (2021). Fabrication of active corrosion protection waterborne polyurethane coatings using cerium modified palygorskite nanocontainers. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(36), 50899. <https://doi.org/10.1002/app.50899>
- Palma-Ramírez, D., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Dorantes-Rosales, H., Andraca-Adame, J. A., & de la Cruz-Terrazas, E. C. (2017). Effect of CePO₄ nanostructures in transparent PMMA/castor-oil based PU IPNs on thermal stability, optical and mechanical properties. *Journal of Polymer Research*, 24(9), 136. <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1294-4>
- Pan, G.-F., Wang, Z., Gong, X.-B., Wang, Y.-F., Ge, X., & Xing, R.-G. (2022). Self-healable recyclable thermoplastic polyurethane elastomers: Enabled by metal–ligand bonds between the cerium(III) triflate and phloretin. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137228>
- Pan, Y., Cai, W., Du, J., Song, L., Hu, Y., & Zhao, H. (2020). Lanthanum phenylphosphonate–based multilayered coating for reducing flammability and smoke production of flexible polyurethane foam. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(6), 1330–1339. <https://doi.org/10.1002/pat.4862>
- Qian, Y., Qiao, P., Li, L., Han, H., Zhang, H., & Chang, G. (2020). Hydrothermal Synthesis of Lanthanum-Doped MgAl-Layered Double Hydroxide/Graphene Oxide Hybrid and Its Application as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane. *Advances in Polymer Technology*, 2020, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2020/1018093>
- Qian, Y., Zheng, J., Li, L., Qiao, P., Li, Y., Duan, Y., & Chang, G. (2021). Application of the synergistic flame retardant europium hydrotalcite/graphene oxide hybrid material and zinc borate to thermoplastic polyurethane. *RSC Advances*, 11(34), 21073–21083. <https://doi.org/10.1039/D1RA01689J>
- Reisfeld, R. (2004). Rare Earth Ions: Their Spectroscopy of Cryptates and Related Complexes in Glasses. Em D. M. P. Mingos & T. Schönher (Orgs.), *Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds: Special Volume dedicated to Professor Jørgensen I* (p. 209–235). Springer. <https://doi.org/10.1007/b11314>
- Reisfeld, R., Saraidarov, T., Gaft, M., Pietraszkiewicz, M., Pietraszkiewicz, O., & Bianketti, S. (2003). Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol–gel glasses. *Optical Materials*, 24(1), 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00098-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00098-3)
- Reisfeld, R., Saraidarov, Ts., & Levchenko, V. (2009). Strong emitting sol–gel materials based on interaction of luminescence dyes and lanthanide complexes with silver nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50(2), 194–200. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1892-7>
- Roitti, S., Rainer, A., & Sergio, V. (2004). Catalytic Properties of Ce-TZP Ceramic Foams. *Key Engineering Materials*, 264–268, 2219–2222. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.2219>
- Rong, Y., Wei, Y., Li, G., Liu, L., Li, Q., & Jia, Z. (2020). Sensing application of novel nanocomposite based on lanthanide functionalized nanoporous material and polymer matrix. *Materials Express*, 10, 1911–1916. <https://doi.org/10.1166/mex.2020.1833>
- Ryszkowska, J., Zawadzak, E., Hreniak, D., Stręk, W., & Kurzydłowski, K. J. (2007). Structure and properties of polyurethane/YAG:Tb³⁺ nanocomposites with luminescence properties. *Polimery*, T. 52, nr 5, 340–344. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-article-BAT8-0005-0029>
- Saadat-Monfared, A., Mohseni, M., & Tabatabaei, M. H. (2012). Polyurethane nanocomposite films containing nano-cerium oxide as UV absorber. Part 1. Static and dynamic light scattering, small angle neutron scattering and optical studies. *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects*, 408, 64–70.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.027>
- Saeed, M. M., Saeed, M. M., Ahmed, R., & Ahmed, R. (2005). Temperature effected sorption of europium(III) onto 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol impregnated polyurethane foam. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267(1), 147–153. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0021-0>
- Saha, P., Maharajan, A., Dikshit, P. K., & Kim, B. S. (2019). Rapid and reusable detection of hydrogen peroxide using polyurethane scaffold incorporated with cerium oxide nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(12), 2143–2152. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0399-3>
- Saidi, M., & Kadkhodayan, H. (2021). Novel electromagnetic waves absorbing nanocomposite based on polyurethane matrix containing $Y_3Fe_5O_{12}$, $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{1-x}Co_xO_4$ - $CaCu_3Ti_{4-x}Nb_xO_{12}$ and polyaniline: Performance investigation an optimization. *Advanced Powder Technology*, 32(7), 2137–2147. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.04.028>
- Salazar-Muñoz, V. E., Palomares-Sánchez, S. A., Betancourt, I., Torres-Castillo, A. A., Cabal Velarde, J. G., & Lobo Guerrero, A. (2021). Magnetic and magnetocaloric properties of a foam composite based on substituted La-manganite in a polyurethane matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538, 168296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168296>
- Salfate, G., & Sánchez, J. (2022). Rare Earth Elements Uptake by Synthetic Polymeric and Cellulose-Based Materials: A Review. *Polymers*, 14(21), Article 21. <https://doi.org/10.3390/polym14214786>
- Samardžija, M., Alar, V., Špada, V., & Kapor, F. (2022). Phosphating Modification with Metal Ions of Carbon Steel Surface to Improve the Influence of Anticorrosion Properties. *Technologies*, 10, 3. <https://doi.org/10.3390/technologies10010003>
- Serra, O. A. (2011). Terras Raras: Brasil x China. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 811–812. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000500001>
- Serra, O. A., Lima, J. F. de, & Filho, P. C. de S. (2015). A Luz e as Terras Raras. *Revista Virtual de Química*, 7(1), Article 1. <https://rvq-sub.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/941>
- Shen, J., Sun, L.-D., & Yan, C.-H. (2008). Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications. *Dalton Transactions*, 0(42), 5687–5697. <https://doi.org/10.1039/B805306E>
- Shen, X., Li, L., Wu, X., Gao, Z., & Xu, G. (2011). Infrared emissivity of Sr doped lanthanum manganites in coating form. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(31), 8116–8119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.072>
- Somarathna, H. M. C. C., Raman, S. N., Mohotti, D., Mutalib, A. A., & Badri, K. H. (2018). The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, 190, 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>
- Song, Y., Bouri, E., Ghosh, S., & Kanjilal, K. (2021). Rare earth and financial markets: Dynamics of return and volatility connectedness around the COVID-19 outbreak. *Resources Policy*, 74, 102379. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102379>
- Sousa Filho, P. C. de, & Serra, O. A. (2014). Rare earths in Brazil: Historical aspects, production, and perspectives. *Química Nova*, 37(4). <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>
- Su, Y., Zhang, D., Jia, P., Gao, W., Li, Y., Bai, Z., Liu, X., Deng, Q., Xu, J., & Yang, C. (2019). Highly selective and sensitive long fluorescence lifetime polyurethane foam sensor based on Tb-complex as chromophore for the detection of $H_2PO_4^-$ in water. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 217, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.03.078>
- Su, Y., Zhang, D., Jia, P., Gao, W., Li, Y., He, J., Wang, C., Zheng, X., Yang, Q., & Yang, C. (2019). Bonded-luminescent foam based on europium complexes as a reversible copper (II) ions sensor in pure water. *European Polymer Journal*, 112, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.034>

- Suenaga, R., Shimasaki, T., Kubo, D., Kanda, M., Nakano, R., & Nishi, Y. (2008). Giant Magnetostriction of Fe_{3.2}Tb Alloy Film Deposited on Polyurethane Rubber Substrate. *Journal of The Japan Institute of Metals - J JPN INST METAL*, 72, 510–514. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.510>
- Sun, L.-N., Yu, J., Peng, H., Zhang, J. Z., Shi, L.-Y., & Wolfbeis, O. S. (2010). Temperature-Sensitive Luminescent Nanoparticles and Films Based on a Terbium (III) Complex Probe. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(29), 12642–12648. <https://doi.org/10.1021/jp1028323>
- Unnithan, A. R., Ramachandra Kurup Sasikala, A., Sathishkumar, Y., Lee, Y. S., Park, C. H., & Kim, C. S. (2014). Nanoceria doped electrospun antibacterial composite mats for potential biomedical applications. *Ceramics International*, 40(8, Part A), 12003–12012. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.038>
- Vahabi, H., Rastin, H., Movahedifar, E., Antoun, K., Brosse, N., & Saeb, M. R. (2020). Flame Retardancy of Bio-Based Polyurethanes: Opportunities and Challenges. *Polymers*, 12(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/polym12061234>
- Vaidya, S. M., Jadhav, S. M., Patil, M. J., Mestry, S. U., Mahajan, U. R., & Mhaske, S. T. (2022). Recent developments in waterborne polyurethane dispersions (WPUdS): A mini-review on thermal and mechanical properties improvement. *Polymer Bulletin*, 79(8), 5709–5745. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03814-7>
- Villagra, D., Fuentealba, P., Spodine, E., Vega, A., Costa de Santana, R., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M. A., & Aguilar-Bolados, H. (2021). Effect of terbium(III) species on the structure and physical properties of polyurethane (TPU). *Polymer*, 233, 124209. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124209>
- Wang, J., Li, Y., Chain, W., Wang, X., Li, H., Liu, S., Zhang, J., & Xu, M. (2013). Synthesis and Characterization of Rare Earth/Polyurethane Composite Material. *Advanced Materials Research*, 763, 125–129. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.763.125>
- Wang, Q.-C., Wang, P., Qiu, Y., Dai, T., & Chen, W.-Q. (2020). Byproduct Surplus: Lighting the Depreciative Europium in China's Rare Earth Boom. *Environmental Science & Technology*, 54(22), 14686–14693. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02870>
- Wang, S., Gao, R., & Zhou, K. (2019). The influence of cerium dioxide functionalized reduced graphene oxide on reducing fire hazards of thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.052>
- Wang, X., Zhou, S., & Wu, L. (2012). Stability, UV shielding properties, and light conversion behavior of Eu(BMDM)₃@polysiloxane nanoparticles in water and polyurethane films. *Materials Chemistry and Physics*, 137(2), 644–651. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.070>
- Xavier, J. R. (2021). Superior corrosion protection performance of polydopamine-intercalated CeO₂/polyurethane nanocomposite coatings on steel in 3.5% NaCl solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(6), 959–975. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01547-z>
- Xi, P., Zhao, T., Xia, L., Shu, D., Ma, M., & Cheng, B. (2017). Fabrication and characterization of dual-functional ultrafine composite fibers with phase-change energy storage and luminescence properties. *Scientific Reports*, 7(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/srep40390>
- Xiao, L., Deng, M., Zeng, W., Zhang, B., Xu, Z., Yi, C., & Liao, G. (2017). Novel Robust Superhydrophobic Coating with Self-Cleaning Properties in Air and Oil Based on Rare Earth Metal Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03131>
- Xie, A., Mao, S.-W., Chen, T.-J., Yang, H., & Zhang, M. (2021). Microstructure and properties of cerium oxide/polyurethane elastomer composites. *Rare Metals*, 40(12), 3685–3693. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01714-3>

- Xu, D., Zhou, X., Huang, Q., Tian, J., Huang, H., Wan, Q., Dai, Y., Wen, Y., Zhang, X., & Wei, Y. (2018). 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>
- Yang, Y., Xiao, B., Hu, X., Xian, Y., Wang, P., Gong, C., Luo, X., Li, M., Liu, J., Ding, Y., Xu, P., & Liu, C. (2022). A long-life green fluorescent waterborne polyurethane-based Tb(III) ternary complex with UV shielding. *Progress in Organic Coatings*, 168, 106892. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106892>
- Yao, W., Tian, Q., Shi, J., Luo, C., & Wu, W. (2021). Printable, Down/Up-Conversion Triple-Mode Fluorescence Responsive and Colorless Self-Healing Elastomers with Superior Toughness. *Advanced Functional Materials*, 31(18), 2100211. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100211>
- Yin, X., Martineau, C., Demers, I., Basiliko, N., & Fenton, N. J. (2021). The potential environmental risks associated with the development of rare earth element production in Canada. *Environmental Reviews*, 29(3), 354–377. <https://doi.org/10.1139/er-2020-0115>
- Yin, Z., Lu, J., Yu, X., Jia, P., Tang, G., Zhou, X., Lu, T., Guo, L., Wang, B., Song, L., & Hu, Y. (2021). Construction of a core-shell structure compound: Ammonium polyphosphate wrapped by rare earth compound to achieve superior smoke and toxic gases suppression for flame retardant flexible polyurethane foam composites. *Composites Communications*, 28, 100939. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100939>
- Yu, R., Bao, J.-J., Chen, T.-T., Zou, B.-K., Wen, Z.-Y., Guo, X., & Chen, C.-H. (2017). Solid polymer electrolyte based on thermoplastic polyurethane and its application in all-solid-state lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 309, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.06.013>
- Yu, X., Wang, B., Jia, P., Yin, Z., Tang, G., Zhou, X., Lu, T., Guo, L., Song, L., & Hu, Y. (2022). Effects of graphene nanosheets decorated by cerium stannate on the enhancement of flame retardancy and mechanical performances of flexible polyurethane foam composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(1), 290–302. <https://doi.org/10.1002/pat.5516>
- Yu, X., Zheng, J., Zhou, Z., Chen, Q., Hong, M., & Fu, H. (2021). Study on polyurethane-acrylate/cerium dioxide modified by 3-(Methylacryloxy)propyltrimethoxy silane and its UV absorption property. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(31), 50760. <https://doi.org/10.1002/app.50760>
- Zhang, H., Chen, Z.-H., Liu, X., & Zhang, F. (2020). A mini-review on recent progress of new sensitizers for luminescence of lanthanide doped nanomaterials. *Nano Research*, 13(7), 1795–1809. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2661-8>
- Zhang, W., Liang, H., Qin, X., Yuan, J., Wang, X., Wang, Z., Wang, Y., Zhang, J., & Yang, D. (2022). 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>
- Zhou, S., Yin, Y., You, B., Wu, L., & Chen, M. (2007). Preparation and Fluorescent and Magnetic Properties of Polyurethane/Eu(MA)₃ Films. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208(24), 2677–2685. <https://doi.org/10.1002/macp.200700333>
- Zhou, Z., Wang, Q., Zeng, Z., Yang, L., Ding, X., Lin, N., & Cheng, Z. (2013). Polyurethane-based Eu(III) luminescent foam as a sensor for recognizing Cu²⁺ in water. *Analytical Methods*, 5(21), 6045–6050. <https://doi.org/10.1039/C3AY41365A>
- Zugle, R., Litwinski, C., Torto, N., & Nyokong, T. (2011). Photophysical and photochemical behavior of electrospun fibers of a polyurethane polymer chemically linked to lutetium carboxyphenoxy phthalocyanine. *New Journal of Chemistry*, 35(8), 1588–1595. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20126C>