

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

PAULA DOS SANTOS GAMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
[EU₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n EM NANOESCALA E SEU POTENCIAL USO NA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES E TINTAS
FLUORESCENTES**

MACEIÓ
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

PAULA DOS SANTOS GAMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
[EU₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n EM NANOESCALA E SEU POTENCIAL USO NA
REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES E TINTAS
FLUORESCENTES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

MACEIÓ
2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

G184s Gama, Paula dos Santos.

Síntese e caracterização do polímero de coordenação $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4]_n$ em nanoescala e seu potencial uso na revelação de impressões digitais latentes e tintas fluorescentes / Paula dos Santos Gama. - 2023.
79 f. : il. color.

Orientadora: Cintya D'Angeles do Espírito Santos Barbosa.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 73-79.

1. Nanomateriais. 2. Química forense. 3. Polímero de coordenação. I.
Título

CDU: 54

FOLHA DE APROVAÇÃO

PAULA DOS SANTOS GAMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO [EU₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n EM NANOESCALA E SEU POTENCIAL USO NA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES E TINTAS FLUORESCENTES

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente



CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO E

Data: 30/06/2023 14:58:39-0300

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

Cintya D' Angeles do Espirito Santo Barbosa

(Orientadora) (IQB-UFAL)

Documento assinado digitalmente



SIMONI MARGARETI PLENTZ MENEGHETTI

Data: 02/07/2023 14:27:01-0300

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

Simoni Margareti Plentz Meneghetti

(Examinadora Interna) (IQB-UFAL)

Documento assinado digitalmente



FAUSTHON FRED DA SILVA

Data: 30/06/2023 10:54:19-0300

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

Fausthon Fred da Silva

(Examinador Externo) (DQUI-UFPB)

AGRADECIMENTOS

Aqui expresso minha sincera gratidão a todas as pessoas que me ajudaram durante a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Cintya Barbosa, por seu comprometimento e orientação em todos os estágios deste projeto. Seus conselhos e sugestões foram inestimáveis para o desenvolvimento do meu trabalho. Em segundo lugar, mas não menos importante, agradeço ao meu praticamente co-orientador, Rodrigo Viana, por sempre buscar responder todas as minhas inúmeras perguntas e me ensinar a desenvolver um ótimo trabalho.

Também gostaria de agradecer à banca examinadora composta pela Prof.^a Dr.^a Simoni Meneghetti e pelo Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva, pela disposição para avaliar e contribuir na finalização deste trabalho.

Agradeço a todos os membros do LumiAm, onde desenvolvi minha pesquisa, por sempre estarem disponíveis quando precisei de ajuda, principalmente ao Kleyton, que me orientou e auxiliou com tanta paciência no começo da minha iniciação científica.

Agradeço também aos professores que contribuíram com seus conhecimentos e orientações durante todo o curso, os quais me forneceram a base sólida necessária para a realização deste projeto.

Agradeço a todos os meus amigos e familiares que me apoiaram ao longo desse processo. Em especial, gostaria de mencionar meu namorado, Geo, que sempre me apoiou nas minhas escolhas e me ajudou a passar por todas as dificuldades que vivenciei nessa graduação.

Por fim, gostaria de agradecer à CAPES, CNPq, FAPEAL e à Universidade Federal de Alagoas, ao Instituto de Química e Biotecnologia, pela oportunidade de realizar esta pesquisa e pela formação que me proporcionou.

RESUMO

O estudo de nanomateriais baseados em íons lantanídeos têm sido amplamente destacado nos últimos anos por exibirem versatilidade de aplicação em diversas áreas científicas e tecnológicas, a exemplo das ciências forenses. Diante do exposto, a proposta deste trabalho é sintetizar via cristalização sonoquímica à temperatura ambiente o polímero de coordenação $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4]_n$ em nanoescala utilizando os agentes passivantes polivinilpirrolidona (PVP), brometo de cetrimônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG) para aplicação na revelação de impressões digitais latentes e tintas fluorescentes. As amostras de EuBDC com os diferentes agentes passivantes apresentaram estrutura isomorfa à exposta pelos dados cristalográficos reportados na literatura, indicando que não houve modificações na fase cristalina, em conjunto com os resultados obtidos de fotoluminescência, os quais mostraram-se similares em todas as amostras analisadas, o que foi evidenciado pela análise das transições f-f característica para o íon Eu^{3+} e bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. A análise térmica das amostras revelou a influência dos agentes passivantes na estabilidade térmica do material, onde é evidente que o aumento de suas concentrações diminuiu significativamente a temperatura necessária para decompor o EuBDC. As propriedades morfológicas do EuBDC também foram avaliadas, e foi possível observar cristais na forma de placas e aglomerados similares a flores para as amostras passivadas com PEG. Além disso, observou-se a diminuição do tamanho dos cristais com o aumento da concentração de passivante, em particular, foi confirmada a nanometização da MOF $EuBDC_{PVP50}$, a qual apresentou nanopartículas esféricas com tamanho médio de 4,6nm. Ademais, o EuBDC atuou como um excelente agente na revelação de impressões digitais latentes, sendo possível nelas observar minúcias e subpadrões. O uso da EuBDC como tinta fluorescente também foi eficiente, uma vez que a tinta mostrou-se apropriada para uso em diversos tipos de papéis, e apresentou alta luminescência sob luz UV. Por fim, a síntese do EuBDC em nanoescala combinada com suas propriedades fotofísicas mostraram-se promissoras para uso na área forenses, bem como permitem sua aplicação na área biológica.

Palavras chave: Polímeros de coordenação, *Metal Organic Framework*, nanomateriais, európio, luminescência, química forense.

ABSTRACT

The study of nanomaterials based on lanthanide ions has been widely highlighted in recent years because of their applications versatility in several scientific and technological areas, such as forensic sciences. Given the above, the purpose of this work is to synthesize via sonochemical crystallization at room temperature the coordination polymer $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ on nanoscale using the passivating agents polyvinylpyrrolidone (PVP), cetrimonium bromide (CTAB) and polyethylene glycol (PEG) for use in the development of latent fingerprints and fluorescent inks. The EuBDC samples with the different passivating agents showed an isomorphic structure to that exposed by the crystallographic data reported in the literature, indicating that there were no changes in the crystalline phase, together with the results obtained from photoluminescence, which were shown to be similar in all analyzed samples, which was evidenced by the analysis of the characteristic f-f transitions for the Eu^{3+} ion and $\pi \rightarrow \pi^*$ bands of the ligand. The thermal analysis of the samples revealed the influence of the passivating agents on the thermal stability of the material, where it is evident that the increase in their concentrations significantly decreases the temperature required to decompose EuBDC. The morphological properties of EuBDC were also evaluated, and it was possible to observe crystals in the form of plaques and clusters similar to flowers for the samples passivated with PEG. In addition, a decrease in the size of the crystals was observed with the increase in the passivant concentration, in particular, the nanomatization of the MOF $\text{EuBDC}_{\text{PVP50}}$ was confirmed, which presented spherical nanoparticles with an average size of 4.6nm. Furthermore, EuBDC acted as an excellent agent in revealing latent fingerprints, making it possible to observe minutiae and subpatterns in them. The use of EuBDC as a fluorescent ink was also efficient, since the ink proved to be suitable for use on different types of paper, and showed high luminescence under UV light. Finally, the synthesis of EuBDC at the nanoscale combined with its photophysical properties has shown to be promising for use in forensics, as well as allowing its application in the biological area.

Keywords: Coordination polymers, Metal Organic Framework, nanomaterials, europium, luminescence, forensic chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ambiente de coordenação para a estrutura cristalina do $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, onde os átomos seguem a seguinte representação: európio (azul), oxigênio (vermelho), carbono (preto) e hidrogênios (cinza).	19
Figura 2 - Representação gráfica dos métodos de síntese de nanomateriais “top-down” e “bottom-up”.	20
Figura 3 - Ilustração do fenômeno de cavitação acústica decorrente da radiação ultrassônica.	22
Figura 4 - Estrutura química da a) polivinilpirrolidona (PVP); b) polietilenoglicol (PEG); c) brometo de cetrimônio (CTAB).	24
Figura 5 - Nota de cinquenta euros iluminada a 366 nm e espectro de emissão da luminescência vermelho-alaranjada, típica de um complexo Eu^{3+}	27
Figura 6 - Imagens de canetas preenchidas com tintas Eu-NMOFs, Tb-NMOFs e Uio-66-NH ₂ sob (a) luz do dia e (b) luz UV. Imagens da escrita (c) à luz do dia e (d) sob irradiação de luz ultravioleta, onde “N” é escrito com a caneta de emissão vermelha, “K” é escrito com a caneta de emissão verde e “U” é escrito com a caneta de emissão azul.	28
Figura 7 - Os três tipos básicos de padrão de impressão digital: a) arcos, b) loops e c) espirais.	29
Figura 8 - Os oito tipos de subpadrões de impressões digitais: a) arco simples, b) arco em forma de tenda, c) loop inclinado à direita, d) loop inclinado à esquerda, e) espiral simples, f) espiral com loop de bolso central, g) espiral com loop duplo e h) espiral acidental.	29
Figura 9 - Uma bifurcação, ponto e terminação em uma porção ampliada de uma impressão digital.	30
Figura 10 - Fotografias ampliadas de minúcias em impressões digitais latentes reveladas com o composto $\text{CsPbBr}_3@ \text{EuBTC}$ sob luz ultravioleta.	32
Figura 11 - Fotografias de impressões digitais latentes reveladas com uma Eu-MOF em diferentes superfícies sob luz ultravioleta.	33
Figura 12 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a síntese da MOF EuBDC	35
Figura 13 - Difrátogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais para as MOFs $\text{EuBDC}_{\text{PVP}5}$, $\text{EuBDC}_{\text{PVP}25}$ e $\text{EuBDC}_{\text{PVP}50}$ em comparação com o simulado $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$	40
Figura 14 - Difrátogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do $\text{EuBDC}_{\text{PEG}}$ em diferentes concentrações em comparação com o simulado.	41
Figura 15 - Difrátogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do $\text{EuBDC}_{\text{CTAB}}$ em diferentes concentrações em comparação com o simulado.	42
Figura 16 - Difrátogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do EuBDC_5 com diferentes agentes passivantes.	43
Figura 17 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 2.	45
Figura 18 - Espectros de FTIR do $\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$ em diferentes concentrações.	46
Figura 19 - Espectros de FTIR do $\text{EuBDC}_{\text{CTAB}}$ em diferentes concentrações.	47
Figura 20 - Espectros de FTIR do $\text{EuBDC}_{\text{PEG}}$ em diferentes concentrações.	48
Figura 21 - Espectros de FTIR do EuBDC_5 com diferentes agentes passivantes.	49

Figura 22 - Termograma do EuBDC _{PVP} em diferentes concentrações.	50
Figura 23 - Termograma do EuBDC _{PEG} em diferentes concentrações.	50
Figura 24 - Termograma do EuBDC _{CTAB} em diferentes concentrações.	51
Figura 25 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 2.	52
Figura 26 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 3.	52
Figura 27 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 6, coluna 6.	54
Figura 28 - Termograma do EuBDC ₅ com diferentes agentes passivantes.	55
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a-b) EuBDC _{PVP5} e c-d) EuBDC _{PVP50}	56
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a-b) EuBDC _{PEG5} e c-d) EuBDC _{PEG50}	57
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto EuBDC _{CTAB5} em diferentes ampliações.	58
Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a) EuBDC _{PVP5} , b) EuBDC _{PEG5} , c) EuBDC _{CTAB5}	58
Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o EuBDC _{PVP50}	59
Figura 34 - Histograma de distribuição de tamanho das partículas no MET de EuBDC _{PVP50}	60
Figura 35 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC _{PVP} em diferentes concentrações.	61
Figura 36 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC _{PEG} em diferentes concentrações.	62
Figura 37 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC _{CTAB} em diferentes concentrações.	63
Figura 38 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC ₅ com diferentes agentes passivantes.	64
Figura 39 - Escrita em papel vergê opala com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC _{PVP5} , EuBDC _{PEG5} e EuBDC _{CTAB5} , respectivamente a) sob irradiação de luz UV (254 nm) e b) sob à luz do dia.	65
Figura 40 - Sigla manuscrita do 'Instituto de Química e Biotecnologia' sob irradiação de luz UV (254 nm) escrita com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC _{PVP5} em a) papel couché, b) papel de envelope amarelo, c) papel vergê branco, d) papel vergê opala, e) papel kraft e f) filme plástico transparente.	66
Figura 41 - Sigla manuscrita do 'Instituto de Química e Biotecnologia' sob à luz do dia escrita com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC _{PVP5} em a) papel couché, b) papel de envelope amarelo, c) papel vergê branco, d) papel vergê opala, e) papel kraft e f) filme plástico transparente.	67
Figura 42 - Detalhe de uma nota de 5 reais riscada com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC _{PVP5} a) sob irradiação de luz UV (254 nm) e b) sob à luz do dia. ...	68
Figura 43 - Fotografias de impressões digitais coletadas em papel alumínio a) sob à luz do dia e sob luz ultravioleta (254 nm), reveladas com os pós de b) EuBDC _{PVP5} , c) EuBDC _{PEG5} e d) EuBDC _{CTAB5}	69
Figura 44 - Fotografias de impressões digitais coletadas em vidro a) sob à luz do dia e b) sob luz ultravioleta (254 nm), reveladas com os pós de EuBDC _{PVP5} , c) EuBDC _{PEG5} e d) EuBDC _{CTAB5}	69

Figura 45 - Imagens ampliadas apontando minúcias e subpadrões das impressões digitais reveladas com pó de a) $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, b) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e c) $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$. em papel alumínio e d) $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, e) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e f) $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$ em vidro.70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC _{PVP}	35
Tabela 2 - Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC _{PEG}	36
Tabela 3 - Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC _{CTAB}	36
Tabela 4 - Valores para largura média a meia altura (FWHM), 2θ para o plano (010) e diâmetro médio do cristalito em nm.....	44
Tabela 5 - Perdas de massa correspondentes à decomposição da água (30-160 °C) e do ligante BDC ²⁻ (160-750 °C) no EuBDC.....	51
Tabela 6 - Relação entre a temperatura e a perda de massa e porcentagens residuais para o EuBDC.....	54
Tabela 7 - Valores de $R_{02/01}$ para o EuBDC com diferentes agente passivantes.....	64

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C	Celsius
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
nm	Nanômetro
MOFs	Metal-Organic Frameworks
Ln-MOF	Polímeros de coordenação com lantanídeos
NanoMOF	Metal-Organic Frameworks em escala nanométrica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
PVP	Polivinilpirrolidona
CTAB	Brometo de cetrimônio
PEG	Polietilenoglicol
BDC	Benzeno-1,4-dicarboxilato
EuBDC	Metal-organic frameworks baseada em íon Eu(III) e BDC

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo Geral	14
2.2. Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Polímeros de Coordenação	15
3.2. Metal-Organic Frameworks	16
3.2.1. <i>Lanthanide Metal-Organic Frameworks</i> (Ln-MOF)	17
3.3. MOFs em Nanoescala (NanoMOFs)	19
3.4. Síntese de nanoMOFs via sonoquímica	21
3.4.1. Emprego de agentes passivantes	23
3.5. Aplicações de MOFs em Química forense	25
3.5.1. Tintas Luminescentes	26
3.5.2. Revelação de Impressões Digitais Latentes com Pós Fluorescentes	28
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
4.1. Síntese do Benzeno-1,4-dicarboxilato disódico [Na ₂ BDC]	34
4.2. Síntese da EuBDC utilizando PVP como agente passivante	34
4.3. Síntese da EuBDC utilizando PEG como agente passivante	35
4.4. Síntese da EuBDC utilizando CTAB como agente passivante	36
4.5. Preparo da tinta luminescente para caneta	36
4.6. Preparo e revelação das impressões digitais latentes	37
4.7. Métodos de Caracterização	37
4.7.1. Difrações de Raios-X (DRX)	37
4.7.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37
4.7.3. Análise termogravimétrica (TGA)	37
4.7.4. Espectroscopia de fotoluminescência	38
4.7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
4.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Caracterização das MOFs Sintetizadas	39
5.1.1. Caracterização estrutural e química dos materiais	39
5.1.2. Análise térmica e morfológica	49
5.1.3. Propriedades fotofísicas das Eu-MOFs	60
5.2. Aplicação	65
5.2.1. Tinta fluorescente	65
5.2.2. Revelação de impressões digitais latentes	68
6. CONCLUSÃO	71
7. PERSPECTIVAS	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

As *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), têm emergido como materiais metalorgânicos muito importantes nas últimas duas décadas. São uma classe emergente de materiais altamente cristalinos e porosos formados por íons metálicos ou aglomerados metálicos conectados por ligantes orgânicos. As MOFs são consideradas uma alternativa aos materiais porosos convencionais, como zeólitos e materiais à base de carbono, por possuírem áreas de superfície muito maiores, proporcionando assim superfícies mais prontamente disponíveis para interação com grandes moléculas (WANG, S. et al., 2018).

Essa classe de material oferece uma ampla gama de aplicações potenciais em separação e sorção de gás, catálise química, liberação controlada de fármacos, sensores químicos, armazenamento e conversão de energia, bioimagem e materiais luminescentes, sendo essa última um dos focos deste trabalho (ZHAO et al., 2018). As MOFs luminescentes, sendo elas geralmente àquelas ligadas à íons lantanídeos, as chamadas *Lanthanide Metal-Organic Frameworks* (Ln-MOFs), possuem grande potencial para aplicações práticas em comparação com os complexos moleculares discretos de lantanídeos, devido à sua alta estabilidade térmica e alta luminescência (SARACI et al., 2020)

Dentre os íons lantanídeos, o európio destaca-se por possuir um espectro de emissão que apresenta transições que compreendem quase a totalidade da região do visível, produzindo luminescência intensa de coloração vermelha, o que é um aspecto relevante na preparação de diversas classes de materiais luminescentes, desde sensores (ZHANG et al., 2018), catalisadores (ZHANG et al., 2021), marcadores de resíduo de tiro (HARSHEY et al., 2020), compostos imprimíveis (WANG, Y. et al., 2018), dentre outros. Além disso, sua luminescência o torna em um material com grande potencial na área da química forense, principalmente quando componente de uma MOF, podendo ser usado no desenvolvimento de tintas fluorescentes e pós para revelação de impressões digitais latentes (WANG, Y. et al., 2018; WIWASUKU et al., 2023).

Já levando em consideração a ampla gama de aplicações possíveis para as MOFs, é possível torná-las ainda mais úteis ao alcançar a escala nanométrica. Embora as MOFs em escala nanométrica (nanoMOFs) possuam as propriedades das MOFs comuns, como alta área de superfície, diversidade estrutural, adaptabilidade e compatibilidade a outros componentes, as nanoMOFs têm algumas vantagens exclusivas, como cinética acelerada de adsorção/dessorção e acessibilidade aos sítios ativos internos, assim ampliando a gama de aplicações (CAI et al., 2020).

Uma busca na plataforma *Web of Science* revelou 725 resultados para trabalhos com as palavras chaves “*europium*” e “*metal organic framework*”, porém quando adicionada a palavra chave “*nanoscale*”, esses resultados foram reduzidos para apenas 16, o que fortalece a necessidade no desenvolvimento de pesquisas nesta área. Já ao buscar as palavras chaves “*europium*”, “*metal organic framework*” e “*fingerprint*”, foram encontrados apenas 5 resultados, assim como ao buscar “*europium*”, “*metal organic framework*” e “*ink*”, foram encontrados somente 4 resultados, demonstrando também a pequena quantidade de pesquisas realizadas nesse ramo (WEB OF SCIENCE, 2023).

Diante do exposto, neste trabalho buscou-se avaliar a influência de diferentes agentes passivantes nas propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e luminescentes do EuBDC, assim como avaliar seu potencial como pó revelador de impressões digitais latentes e componente de tintas fluorescentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

A proposta deste trabalho é investigar métodos de síntese de uma Ln-MOF a base de európio com o ligante benzeno-1,4-dicarboxilato, a $([Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4]_n)$, utilizando diferentes agentes passivantes buscando a nanometização do material, a qual terá seu potencial avaliado para uso como tinta fluorescente e pó para revelação de impressões digitais latentes.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar via cristalização sonoquímica a Ln-MOF EuBDC utilizando diversos agentes passivantes em diferentes concentrações;
- Investigar o uso dos diferentes agentes passivantes polivinilpirrolidona (PVP), brometo de cetrimônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG) na redução do tamanho da Ln-MOF EuBDC;
- Caracterizar os materiais sintetizados através de técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia luminescente, a fim de avaliar o efeito dos diferentes estabilizantes (PVP, CTAB e PEG) nas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e luminescentes do EuBDC;
- Avaliar o uso do EuBDC como tinta fluorescente invisível para marcações de segurança;
- Investigar o potencial da EuBDC como pó luminescente para revelação de impressões digitais latentes em diferentes superfícies.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros de Coordenação

A química de coordenação é uma área da química inorgânica que engloba o estudo de entidades de coordenação, as quais podem ser definidas como moléculas onde seu átomo ou íon central é coordenado por uma ou mais moléculas ou íons, chamados de ligantes, que atuam como bases de Lewis, formando ligações coordenadas com o átomo ou íon central, o qual comporta-se como um ácido de Lewis (PFENNIG, 2022). Compostos de coordenação ligados a íons lantanídeos tipicamente possuem uma grande diversidade de cores de emissão, os quais podem ter suas propriedades modificadas ao variar o número e os tipos dos ligantes, podendo alterar significativamente suas propriedades ópticas, térmicas, magnéticas, dentre outras (RODGERS, 2016).

O conhecimento de alguns termos relacionados aos compostos de coordenação é necessário para que exista maior clareza ao tratar do tópico, dando ênfase aos polímeros de coordenação, rede de coordenação e *Metal-Organic Frameworks*, os quais mostram-se mais relevantes à temática abordada neste trabalho. Polímero de coordenação, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é um composto de coordenação com repetidas entidades de coordenação que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões, podendo ser inorgânico ou organometálico. Já rede de coordenação, é o termo usado para definir compostos de coordenação que se estendem através de repetidas entidades de coordenação, em 1 dimensão, porém com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeiras individuais, ou estendendo-se através de repetidas entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões. Uma rede metalorgânica, ou MOF, é uma rede de coordenação, onde íons metálicos são coordenados a ligantes orgânicos. Essas estruturas se estendem em 2D ou 3D e possuem vazios em potencial, portanto seus polímeros frequentemente são porosos (BATTEN et al., 2013).

A síntese dos primeiros compostos denominados polímeros de coordenação é atribuída a Tomic, que em 1965 publicou o primeiro trabalho sobre esse tipo de material. Foram sintetizados compostos constituídos por ácidos carboxílicos aromáticos e íons metálicos, como zinco, ferro e níquel, os quais apresentavam como principal aspecto uma elevada estabilidade térmica (TOMIC, 1965).

Os polímeros de coordenação são uma classe de compostos que englobam uma ampla gama de materiais com uma diversidade de estruturas possíveis, desde cadeias unidimensionais à grandes estruturas mesoporosas. Geralmente seu processo de formação ocorre espontaneamente e, portanto, é chamado de processo de auto-montagem, em que átomos ou moléculas se organizam espontaneamente em estruturas ordenadas ou padrões com características nanométricas (AMETA, 2023). Em geral, o tipo e a topologia do produto gerado a partir da auto-montagem de centros metálicos inorgânicos e ligantes orgânicos dependem da funcionalidade do ligante e das necessidades geométricas dos íons metálicos utilizados. Os ligantes orgânicos são muito importantes no desenvolvimento e construção de estruturas desejáveis, uma vez que mudanças na flexibilidade, comprimento e simetria dos ligantes orgânicos podem levar à formação de uma classe de materiais com diversas arquiteturas e funções. Dependendo do elemento metálico usado no polímero, diferentes geometrias entorno do íon podem ser criadas, por exemplo, octaédrica, prismática trigonal, antiprismática quadrada, e dodecaédrica. Essas diferentes organizações dos átomos podem levar à formação de polímeros de coordenação metálica de várias dimensões: uni, bi ou tridimensionais (CASTILLO-BLAS et al., 2020).

Devido a sua grande diversidade estrutural, e conseqüente variedade em suas propriedades, polímeros de coordenação possuem uma ampla gama de aplicações, que variam desde sua utilização em processos de separação de ouro e prata de seus minérios, até a fins biomédicos, como em antídotos para intoxicação por metais pesados (RODGERS, 2016). Diante deste cenário, às MOFs vêm sendo bastante utilizadas devido à porosidade de suas estruturas, que permitem sua aplicação em numerosas finalidades (RODGERS, 2016).

3.2. Metal-Organic Frameworks

Compostos porosos têm atraído muita atenção de químicos, físicos e cientistas de materiais devido ao interesse científico na criação de espaços nanométricos e na descoberta de novos fenômenos por meio de sua caracterização e processamento; há também grande interesse comercial em sua aplicação em separação, armazenamento e catálise heterogênea. Até meados da década de 1990, havia dois

tipos de materiais porosos: zeólitas inorgânicas e materiais à base de carbono, como carvões ativados e nanotubos de carbono, até que outro tipo de material poroso, bastante diferente dos anteriores, foi desenvolvido, as *Metal-Organic Frameworks*. Apesar de nem todas as MOFs, apresentarem alta porosidade, esse foi um fator que contribuiu na ampliação do interesse pelo material (REEDIJK; POEPPELMEIER, 2013).

Um dos primeiros trabalhos sobre MOFs foi publicado em 1995, onde Yaghi ressalta propriedades desejáveis da estrutura porosa do material, como estabilidade, alta capacidade de troca iônica e seletividade da atividade catalítica (YAGHI; LI, 1995).

As MOFs possuem características que fornecem vantagens essenciais sobre outros polímeros de coordenação, como a capacidade de alteração de suas propriedades estruturais, químicas e físicas, a regularidade na distribuição de poros, a qual é muito importante para a adsorção e a flexibilidade, presente em alguns tipos de MOFs, que permitem com que possam ser desenvolvidas como uma classe especial de materiais, como sensores de gás altamente seletivos ou compostos de separação de gás, que não podem ser obtidos usando um material poroso rígido (JO et al., 2022).

Uma também relevante propriedade de várias MOFs é a fotoluminescência, presente principalmente nas MOFs que possuem íons lantanídeos em sua composição, as chamadas Ln-MOFs.

3.2.1. *Lanthanide Metal-Organic Frameworks (Ln-MOF)*

Em comparação com outros tipos de íons metálicos, os íons lantanídeos exibem um forte acoplamento spin-orbital, alto número de coordenação e elevados modos de coordenação originados de suas configurações eletrônicas $4f$ únicas, que conferem aos compostos de coordenação contendo lantanídeos várias estruturas e propriedades ópticas, elétricas e magnéticas altamente distintas (AWWAD; MUBARAK, 2019).

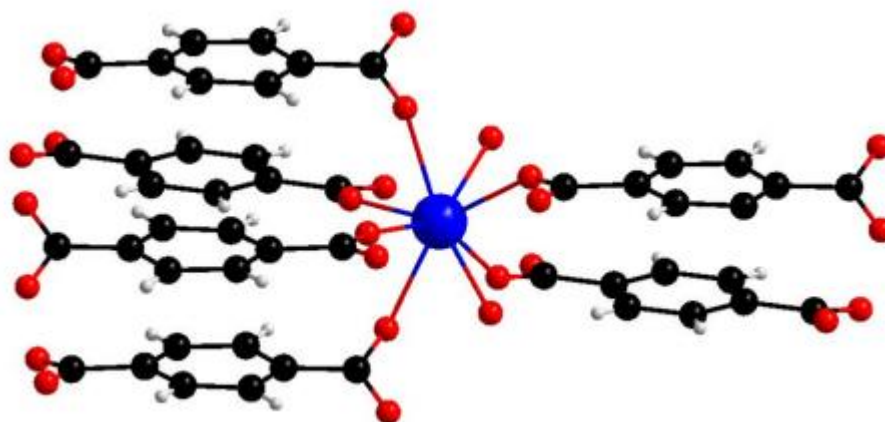
Uma vez que a estrutura dos MOFs pode ser ajustada alterando o tipo de ligante orgânico ou íons metálicos, torna-se possível combinar suas propriedades com as dos íons lantanídeos, fazendo assim as Ln-MOFs estruturas ideais para criação de diversos tipos de materiais (SARACI, 2020).

Em 1999 foi reportada a síntese de uma das primeiras *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, ou seja, uma MOF contendo íons lantanídeos, ou Ln-MOF, onde Reineke e colaboradores relataram a síntese e a estrutura do $Tb(bdc)NO_3 \cdot 2DMF$ (bdc = ácido 1,4 - benzenodicarboxílico; DMF = N,N -dimetilformamida), utilizando íons térbio e o ligante ácido 1,4 - benzenodicarboxílico (BDC) na presença de metanol e dimetilformamida (DMF). Através da difração de raios X de monocristal (DRX), provou-se a existência de uma rede de coordenação 3D no material e através da análise termogravimétrica foi possível comprovar sua elevada estabilidade térmica. A síntese do polímero de coordenação sintetizado nesse trabalho, o $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$, também foi descrita utilizando uma adaptação desta metodologia (REINEKE et al., 1999).

As Ln-MOFs, têm recebido crescente atenção na área de pesquisa de MOFs, principalmente, devido às propriedades luminescentes únicas dos íons lantanídeos, tais como fotoestabilidade, longos tempos de vida ($>10^{-4}$ s), linhas de emissões estreitas, possuindo largura total da linha de emissão tomada a meia altura (FWHM) menores que 10 nm, e por possuir altas eficiências e rendimentos quânticos (LUZ, 2018). Dentre estes, o íon európio (III) se destaca, pois este possui espectro de emissão que apresenta as transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) que compreendem quase a totalidade da região do visível, produzindo luminescência intensa de coloração vermelha, o que é um aspecto relevante na preparação de diversas classes de materiais luminescentes, desde sensores (ZHANG et al., 2018), catalisadores (ZHANG et al., 2021), marcadores de resíduo de tiro (HARSHEY et al., 2020), compostos imprimíveis (WANG et al., 2018), dentre outros.

Um exemplo de Eu-MOF é a $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4]_n$ (EuBDC) (Figura 1). Esta é composta pelo íon európio (III) em conjunto com o ligante benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC), e possui características que o garantem diversas funcionalidades, como a luminescência intensa na área do vermelho, alta estabilidade térmica, morfologia microcristalina e alta porosidade, conferida principalmente pelo uso do agente passivante polivinilpirrolidona em sua síntese (CALADO et al., 2022). Também foi analisado o efeito do PVP nas dimensões da molécula, cuja concentração mostrou-se inversamente proporcional ao tamanho das partículas, o que sugeriu a possibilidade de nanometização do material, abordada neste trabalho, na obtenção de uma nanoMOF.

Figura 1 - Ambiente de coordenação para a estrutura cristalina do $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$, onde os átomos seguem a seguinte representação: európio (azul), oxigênio (vermelho), carbono (preto) e hidrogênios (cinza).



Fonte: CALADO et al. (2022).

3.3. MOFs em Nanoescala (NanoMOFs)

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica (10^{-9} m), abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades (AMETA, 2023).

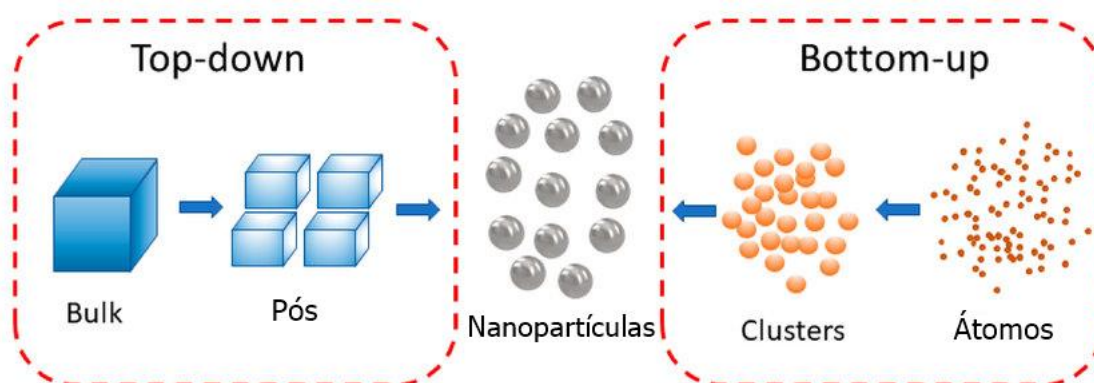
A nanoquímica é uma área de investigação da química de materiais, que engloba o estudo destes nanomateriais. O termo “nanoquímica” define o uso de todo o conhecimento, prática e ferramentas químicas para preparar, caracterizar, estudar propriedades e aplicações de nanomateriais em diferentes tamanhos, formas, composições, estruturas, cargas e funcionalidades.

Nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem, fazendo assim com que um dos maiores desafios da química dos materiais seja a criação de nanomateriais estáveis que mantenham a maior parte de suas características mesmo sob diversos tipos de manipulação (AMETA, 2023).

A síntese de nanomateriais e a fabricação de nanoestruturas pode ser abordada de duas formas diferentes: “*top-down*” e “*bottom-up*”. “*Top-down*”, ou seja, de cima para baixo, é uma abordagem de síntese onde a partícula nanométrica é obtida através da redução do material *bulk* de origem, utilizando técnicas como moagem e abrasão, por exemplo. Já no “*bottom-up*”, ou seja, de baixo para cima, a síntese é realizada através da “auto-montagem” da estrutura a partir de átomos e

moléculas, através de técnicas como a dispersão coloidal. A auto-montagem é um termo genérico usado para descrever um processo em que arranjos ordenados de moléculas e pequenos componentes, como pequenas partículas, ocorrem espontaneamente sob a influência de certas interações, como reações químicas, atração eletrostática e forças capilares (AMETA, 2023).

Figura 2 - Representação gráfica dos métodos de síntese de nanomateriais “top-down” e “bottom-up”.



Fonte: Adaptado de LU et al. (2020).

Diante deste cenário, as MOFs que assumem a escala nanométrica ampliam as possibilidades de aplicação já existentes desta classe de compostos e introduzem às características intrínsecas dos nanomateriais, como o aumento na razão entre a área de superfície e o volume, que favorece uma maior interação entre átomos e moléculas próximas, dando origem a várias interações, atrações e repulsões que causam efeitos de superfície, eletrônicos e quânticos que afetam o comportamento óptico, elétrico e magnético dos materiais, ou seja, com uma quantidade muito pequena de um nanomaterial, as propriedades de outros materiais podem ser modificadas e melhoradas significativamente, proporcionando grande potencial e valor agregado (WU et al., 2020). Devido a essas distintas características, as nanoMOFs vêm sendo usadas no desenvolvimento de catalisadores (WANG, B. et al., 2017), biomarcadores (CARRASCO, 2018), sensores químicos (HOMAYOONIA, ZEINALI, 2016), nanotermômetros luminescentes (ABDELHAMEED, 2019), liberação controlada de fármacos (SUN et al., 2020), entre outros.

Dentre os métodos mais utilizados na síntese de nanomateriais, incluindo as nanoMOFs, destaca-se o sonoquímico, pois esse método geralmente dispensa a utilização de altas temperaturas, altas pressões ou longos tempos de reação, que de

outro modo seriam necessários na síntese de tais materiais, permitindo uma síntese mais rápida, segura e barata (XU et al., 2013).

3.4. Síntese de nanoMOFs via sonoquímica

As MOFs podem ser sintetizadas a partir de vários métodos, como via hidrotermal e/ou solvotérmica, sínteses assistidas por microondas, eletroquímico, cristalização aberta, mecanoquímicos e sonoquímica (STOCK; BISWAS, 2011). Esta última vem ganhando destaque ao longo dos anos devido à possibilidade de preparação de uma grande variedade de materiais, dando destaque àqueles nanoestruturados, onde é possível notar as vantagens da técnica em relação a outros métodos de síntese, como obtenção de partículas com distribuição de tamanho mais uniforme, maior área de superfície, tempo de reação reduzido e maior pureza das fases, sendo elas resultantes do fenômeno da cavitação acústica (POKHREL et al., 2016).

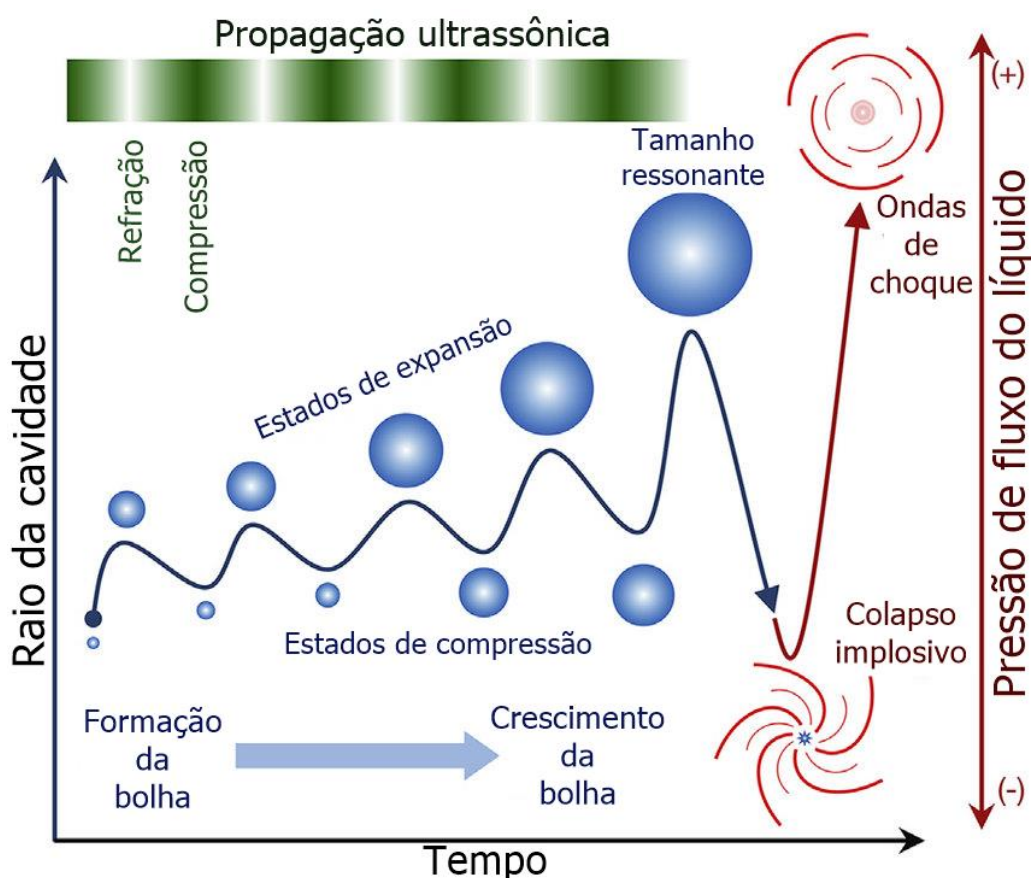
Sonoquímica é um ramo da pesquisa química que lida com os efeitos químicos e aplicações de ondas ultrassônicas, ou seja, um som a uma frequência superior àquela que o ouvido do ser humano pode perceber. O ultrassom compreende a região das frequências entre 20kHz e 100MHz, não sendo o limite superior nitidamente definido. O ultrassom também tem muitas aplicações terapêuticas e diagnósticas (acima de 1MHz e até 10MHz). A sonoquímica normalmente utiliza frequências entre 20 e 40kHz pois esta é a faixa empregada em equipamentos laboratoriais comuns. A fim de atender aos objetivos da química verde de minimizar desperdícios e reduzir energia e tempo, o uso de ultrassom para acelerar reações químicas clássicas tem sido significativo (SCHIEL et al., 2015).

A irradiação ultrassônica é amplamente utilizada na química, pois está associada a uma série de características-chave, como segurança, economia de energia, prevenção de desperdícios, uso de condições e melhoria na transferência de massa. Os efeitos químicos do ultrassom de alta potência são estudados desde 1927, quando Richards e Loomis desenvolveram a hidrólise de sulfato de dimetila e iodo como catalisador (RICHARDS, LOOMIS, 1927). Já em 1963, Demaggio et al. realizaram o isolamento de alcalóides usando energia ultrassônica (DEMAGGIO et al., 1963). Posteriormente, desde o final dos anos 1970 e início dos anos 1980, algumas

das aplicações químicas do ultrassom foram na química orgânica e na ciência dos materiais (SCHIEL et al., 2015).

A técnica sonoquímica consiste nas reações químicas de alta energia provocadas nas moléculas devido à aplicação de ondas ultrassônicas, através do processo de cavitação acústica: a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido. Durante o colapso cavitacional, ocorre intenso aquecimento das bolhas, as quais possuem temperaturas de aproximadamente 5000°C, pressões de cerca de 500 atmosferas, e tempos de vida de alguns microssegundos. As ondas de choque da cavitação em soluções líquidas-sólidas produzem colisões de alta velocidade entre partículas, resultando no início ou aumento da atividade química na solução e em mudanças drásticas na morfologia, na composição e na reatividade do produto (SUSLICK, 1990).

Figura 3 - Ilustração do fenômeno de cavitação acústica decorrente da radiação ultrassônica.



Fonte: Adaptado de BUI et al. (2018).

A sonoquímica é bastante utilizada na síntese de partículas nanoestruturadas com diversas morfologias como nanoesferas, nanobastões, nanodiscos, nanofios entre outras, além de facilitar a síntese de materiais delicados e incomuns, como proteínas, microesferas líquidas, nanoesferas ocas, grafeno, fibras etc. e o uso de papel, algodão, nylon etc. (POKHREL et al., 2016). A sonocatálise, a sonoquímica orgânica e a preparação de nanomateriais utilizando o ultrassom também tem sido bastante difundido, assim como na produção de catalisadores, produzidos através da sonocatálise, com diversos estudos sendo produzidos nessas áreas (CHATEL, 2019).

Na síntese de polímeros de coordenação em nanoescala, Qiu e colaboradores foram os primeiros a empregar o método sonoquímico, na obtenção de nanoesferas e nanofios de $Zn_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$, onde pela primeira vez esse nanomaterial foi sintetizado a partir de métodos clássicos (QIU et al., 2008). Sua utilização na síntese de MOFs tem sido cada vez mais difundida, devido à sua simplicidade, baixo custo, curto tempo de reação e à formação de nanocristais bem definidos (KHAN; JHUNG, 2015).

Neste trabalho foram buscadas técnicas de síntese que resultam na nanometização do material, onde a técnica sonoquímica mostrou-se ideal. A síntese desenvolvida por Vilela e colaboradores mostrou-se adequada, utilizando condições de síntese mais brandas, tendo água como solvente à temperatura ambiente, a irradiação ultrassônica e as proporções molares 1:1:5:720 (Eu^{3+} :BDC:PVP/CTAB/PEG:H₂O), assim como o emprego dos agentes passivantes PVP, CTAB e PEG, sendo estes escolhidos devido à suas propriedades controladoras de tamanho (VILELA et al., 2014).

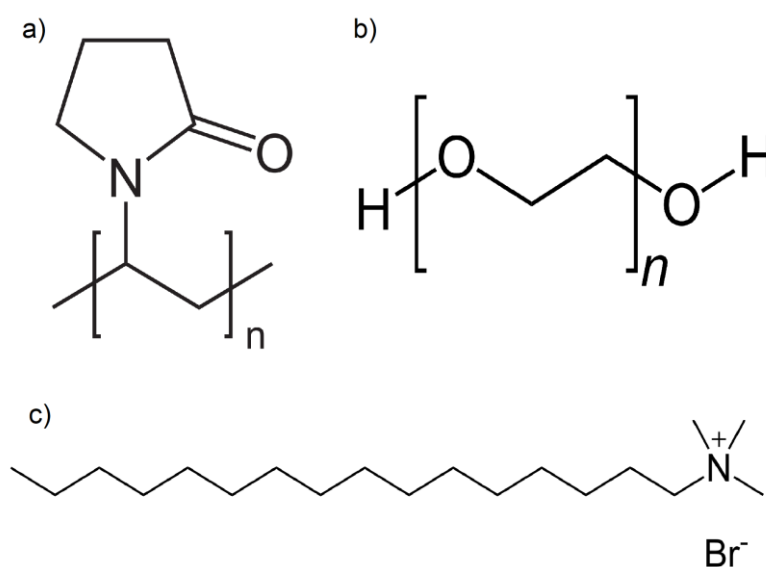
3.4.1. Emprego de agentes passivantes

Um dos fatores que influenciam o tamanho e estrutura de uma MOF, é o uso de agentes passivantes em sua síntese. Esses agentes possuem a capacidade de afetar os processos de nucleação e crescimento e, conseqüentemente, o tamanho das partículas. A natureza e a estrutura do ligante influenciam na determinação do tamanho, da estrutura do MOF e no mecanismo das reações. O ajuste de parâmetros de síntese como o tempo de reação e a proporção inicial de reagentes são fatores

críticos que devem ser otimizados para a obtenção do tamanho e da estrutura desejados (AHMADI et al., 2021).

A fim de obter um material em escala nanométrica, foram buscados agentes capazes de afetar o crescimento da molécula. A polivinilpirrolidona é um exemplo clássico de polímero utilizado para a obtenção de materiais nanoestruturados, porém foram escolhidos também outros agentes que possuem histórico como controladores de tamanho, com o intuito de analisar suas influências na síntese do EuBDC, sendo eles o brometo de cetrimônio e o polietilenoglicol.

Figura 4 - Estrutura química da a) polivinilpirrolidona (PVP); b) polietilenoglicol (PEG); c) brometo de cetrimônio (CTAB).



Fonte: Autor (2023).

A polivinilpirrolidona pode atuar como estabilizador de superfície, modificador de crescimento, dispersante de nanopartículas e agente redutor, seu papel depende das condições aplicadas na síntese (KOCZKUR et al., 2015). Por aderir à sua superfície do material durante o processo de síntese e diminuir a velocidade de crescimento do cristal, pode atuar como controlador de tamanho e de morfologia em MOFs. Na literatura já foi relatada a síntese da MOF UiO-66 assistido por PVP, onde obtiveram como resultado uma diminuição considerável do tamanho médio das partículas quando a concentração de PVP no processo da síntese era aumentada (LI et al., 2017).

O CTAB também já foi relatado sendo empregado no controle do tamanho de um polímero de coordenação baseado em lantanídeos, onde suas dimensões diminuíram ao aumentar a quantidade de CTAB. Uma vez que os polímeros são formados, as moléculas de CTAB são rápida e fortemente absorvidas em sua superfície devido à sua alta energia de superfície, e o mesmo tempo a cauda hidrofóbica do CTAB impede que os nutrientes possam se aderir à superfície dos polímeros de coordenação, restringindo seu crescimento, ou seja, com o aumento da quantidade de CTAB, o retardo do crescimento é mais significativo e, assim, obtêm-se partículas de menor tamanho (TAN et al., 2015).

Foi reportado por Pellegrino e colaboradores o uso do polietilenoglicol como controlador de tamanho e forma de uma molécula, onde diferentes concentrações do agente foram utilizadas na síntese de titanato de estrôncio (SrTiO_3), sob condições hidrotermais. Observou-se que uma baixa quantidade do PEG (5 g) favoreceu o crescimento de partículas de tamanhos acima de 800 nm, porém com o aumento de sua concentração (10 e 20 g), os cristais revelaram uma diminuição de tamanho (570 e 175 nm) linear ao aumento da quantidade aplicada do PEG, assim atuando como um controlador de morfologia, gerando estruturas cubóides (5 g), tetrahexaedras (10g) e poliédricas (20g), em comparação com as partículas indefinidas (aproximadamente cubóides) obtidas sem o PEG (PELLEGRINO et al., 2020).

Também foi reportada a síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) utilizando diferentes concentrações de polietilenoglicol, onde foi confirmado que tamanho médio das partículas sintetizadas sofreu uma diminuição gradual no tamanho quando a concentração do PEG foi aumentada (JAYANTHI et al., 2013).

O emprego desses agentes passivantes na síntese do EuBDC, por promover a diminuição das moléculas, mostra-se promissor no aumento da gama de aplicações dessa MOF, porém é necessário investigar se o uso desses agentes não interfere negativamente nas possíveis aplicações desses materiais, sendo a área de química forense a investigada neste trabalho.

3.5. Aplicações de MOFs em Química forense

A química forense é uma área onde são aplicadas técnicas químicas para solução de problemas de natureza forense, a fim de atender aspectos de interesse judiciário, sendo um deles a documentoscopia, o estudo e análise para determinação

da autenticidade ou não de um documento, onde em um ponto de vista químico, pode ser analisada a composição química de papéis e tintas (FARIAS, 2017).

O interesse em estratégias contra falsificação vem crescendo cada vez mais, junto com o aprimoramento de técnicas de pirataria e adulteração, as quais são utilizadas em roupas, documentos, remédios, dinheiro e às mais diversas aplicações. Na esfera política, a falsificação tem diversas finalidades como: previdenciárias, trabalhistas, imobiliárias e ideológicas, todos previstos no código penal brasileiro, que criminaliza a falsificação de documentos públicos e privados, assim como a falsificação da moeda do país, o real. Apesar da crescente quantidade de usuários de transações financeiras digitais, as quais supostamente deveriam estar dominando o mercado, ainda é alarmante a quantidade de notas falsas apreendidas, ainda que as cédulas brasileiras possuam algumas das medidas de segurança mais modernas do mundo, como o uso de tintas visíveis apenas no ultravioleta e impressão em três dimensões (MESTRINER et al., 2021).

3.5.1. Tintas Luminescentes

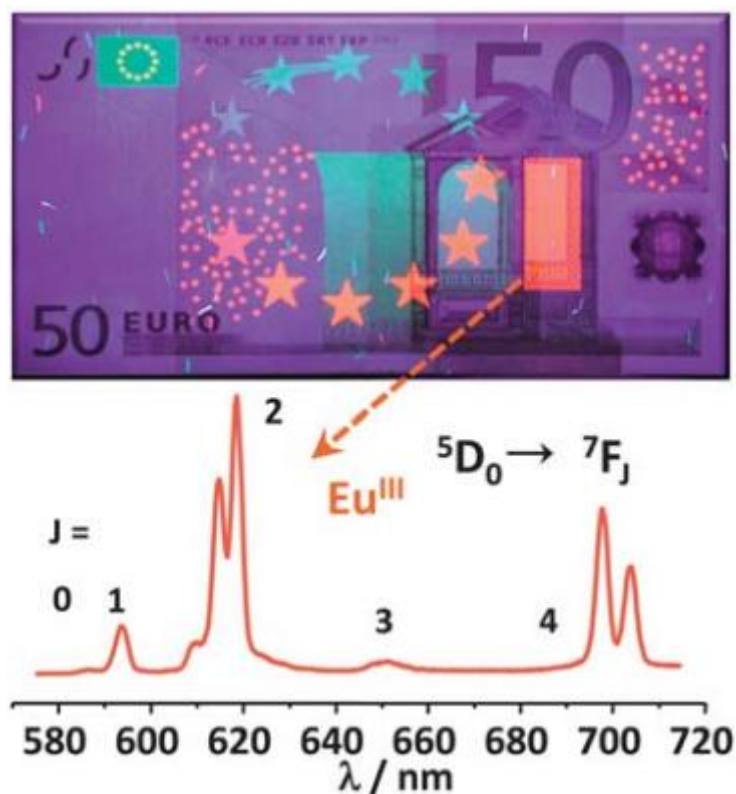
Ao longo de 2021, quase 271 mil cédulas falsas foram apreendidas em todo o Brasil. Somados os valores das notas, a quantia alcança 24,9 milhões de reais de dinheiro que não tem valor, sendo as cédulas de R\$ 200, R\$ 100 e R\$ 50 as mais falsificadas (ALMEIDA, 2022).

Pigmentos fluorescentes que mudam de cor sob fontes de luz não visíveis são utilizados em vários tipos de papéis moeda com a finalidade de dificultar sua falsificação. As cédulas de euro, por exemplo, possuem finas fibras de segurança invisíveis à luz branca e fluorescentes sob irradiação ultravioleta (MUTANEN et al., 2003).

No desenvolvimento de métodos e materiais que possam ser utilizados em tecnologias anti-fraude, são desejáveis propriedades como síntese fácil, baixo custo, bons rendimentos de síntese, baixa toxicidade, resposta rápida, mensurabilidade, reprodutibilidade, e principalmente, difícil falsificação (ANDRES et al., 2014). Alguns dos métodos mais utilizados são papéis de segurança, imagens latentes, marcas d'água, tiras magnéticas, técnicas de impressão especiais, hologramas e áreas com respostas à luz IV ou UV, bem como técnicas analíticas capazes de realizar análises

rápidas e automáticas para verificar a autenticidade do papel moeda (BRANDÃO, 2015).

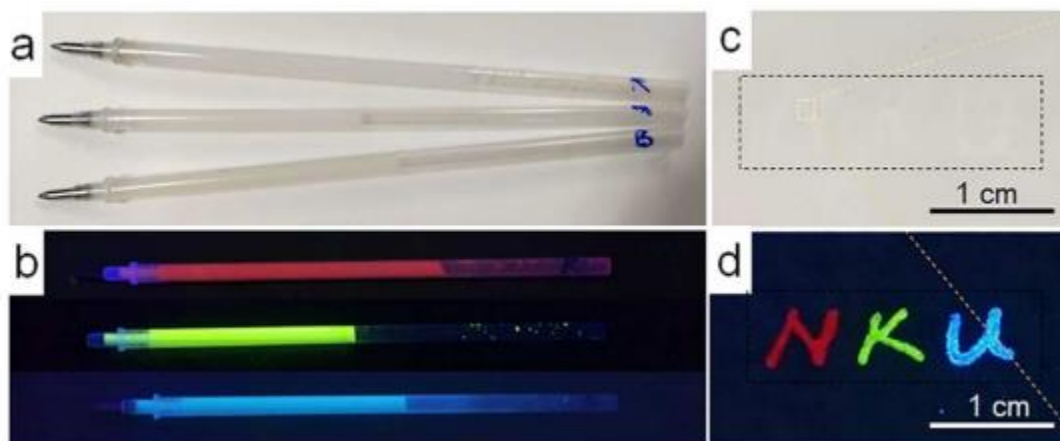
Figura 5 - Nota de cinquenta euros iluminada a 366 nm e espectro de emissão da luminescência vermelho-alaranjada, típica de um complexo Eu^{3+} .



Fonte: BÜNZLI, ELISEEVA (2013).

Uma nova estratégia de codificação múltipla antifalsificação de códigos QR fluorescentes invisíveis foi relatada por Wang e colaboradores, onde foram usadas MOFs que emitem na faixa do vermelho, verde e azul, sob luz ultravioleta (UV), na impressão com jato de tinta de códigos QR invisíveis a luz do dia, assim dificultando tentativas de falsificação e cumprindo requisitos de proteção de segurança de alto nível para diferentes aplicações (WANG, Y. et al., 2018). Adicionalmente, nesse trabalho as tintas também foram utilizadas para escrita manual ao serem injetadas em canetas esferográficas, as quais mostraram-se eficientes na escrita invisível (Figura 6).

Figura 6 - Imagens de canetas preenchidas com tintas Eu-NMOFs, Tb-NMOFs e UiO-66-NH₂ sob (a) luz do dia e (b) luz UV. Imagens da escrita (c) à luz do dia e (d) sob irradiação de luz ultravioleta, onde “N” é escrito com a caneta de emissão vermelha, “K” é escrito com a caneta de emissão verde e “U” é escrito com a caneta de emissão azul.



Fonte: WANG et al. (2018).

Neste trabalho serão empregadas tintas baseadas em uma MOF composta por um lantanídeo fluorescente, o európio, o qual possui coloração vermelha visível somente sob luz UV, fator que amplia suas aplicações na área da química forense, onde sua versão sólida, em pó, pode funcionar como pó fluorescente para revelação de impressões digitais.

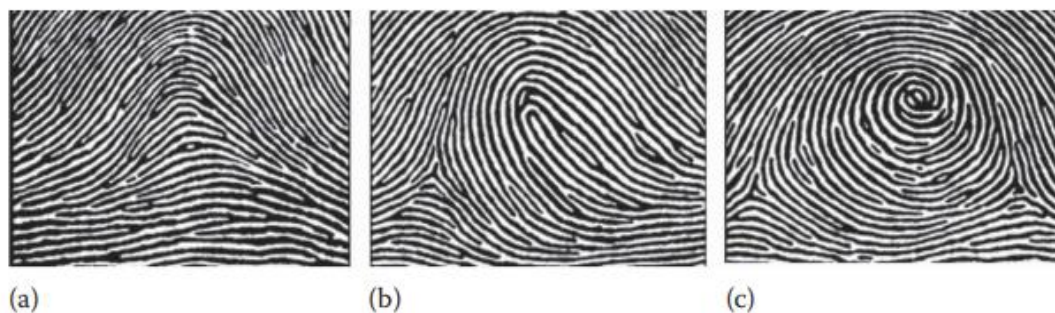
3.5.2. Revelação de Impressões Digitais Latentes com Pós Fluorescentes

Uma impressão digital é o desenho formado pelas papilas (elevações da pele), presentes nas polpas dos dedos das mãos, composta de secreções de suor, transferidas para um substrato, resultando em uma impressão única para cada indivíduo, tal característica, chamada unicidade, as faz serem utilizadas como forma de identificação de pessoas há séculos (DALUZ, 2019).

Padrões de impressões digitais são características usadas para restringir o campo potencial de candidatos que podem ser a fonte da impressão digital em questão. Existem três categorias de padrões de impressão digital: arco, loop e espiral (Figura 7), e oito tipos de subpadrões dentro dessas categorias: alça ulnar, alça radial, espiral simples, espiral dupla, espiral de alça central, acidental, arco simples e arco em tenda (Figura 8). Outras características classe de impressões incluem a presença

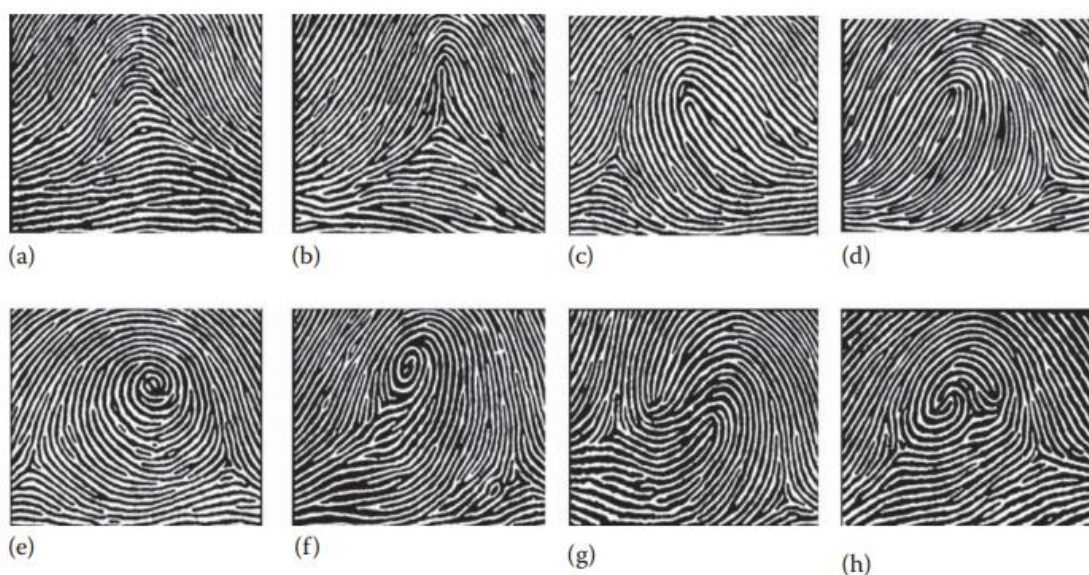
de vincos e cicatrizes, a contagem de sulcos de um loop e o traçado de um padrão de espiral (DALUZ, 2019).

Figura 7 - Os três tipos básicos de padrão de impressão digital: a) arcos, b) loops e c) espirais.



Fonte: DALUZ (2019).

Figura 8 - Os oito tipos de subpadrões de impressões digitais: a) arco simples, b) arco em forma de tenda, c) loop inclinado à direita, d) loop inclinado à esquerda, e) espiral simples, f) espiral com loop de bolso central, g) espiral com loop duplo e h) espiral accidental.



Fonte: DALUZ (2019).

Existem características individualizantes nos padrões de impressões digitais, as quais são conhecidas como minúcias. Para chegar a uma conclusão, um examinador de impressões digitais deve analisar e comparar as minúcias. As minúcias só são claramente visíveis com ampliação devido ao seu pequeno tamanho. Existem três tipos de minúcias: bifurcações, terminações e pontos (Figura 9) (DALUZ, 2019). Para que haja correspondência entre duas impressões digitais e, então, o reconhecimento da pessoa, é preciso que haja a coincidência de pelo menos dez

pontos característicos, que são os acidentes entre as imagens (NASCIMENTO FILHO, PEDRINI, 2019).

Figura 9 - Uma bifurcação, ponto e terminação em uma porção ampliada de uma impressão digital.



Fonte: DALUZ (2019).

As impressões digitais são uma das formas mais importantes de evidência física em investigações criminais e a evidência forense mais comumente usada em todo o mundo. Os casos de exame de impressão digital geralmente correspondem ou superam todos os outros casos forenses combinados, com aproximadamente dez vezes mais casos resolvidos usando evidências de impressão digital em comparação com o DNA (CADD, 2015).

A papiloscopia, o processo de identificação humana por meio das impressões digitais, é um método bastante utilizado em cenas de crime, através da revelação de impressões digitais latentes, as quais podem ou não ser visíveis a olho nú. No caso de uma impressão invisível a olho nú, podem ser realizados alguns processos químicos ou físicos, que interagir com as secreções da pele fazem com que a impressão digital latente apresente contraste e passe a ser visível com mais clareza (BALSAN, 2019).

Embora existam muitos métodos para a detecção de impressões digitais em substratos comuns, pesquisas significativas em andamento estão sendo direcionadas para melhorar a sensibilidade por meio de novas abordagens ou pela otimização dos métodos existentes. A pesquisa também está sendo direcionada para obter uma

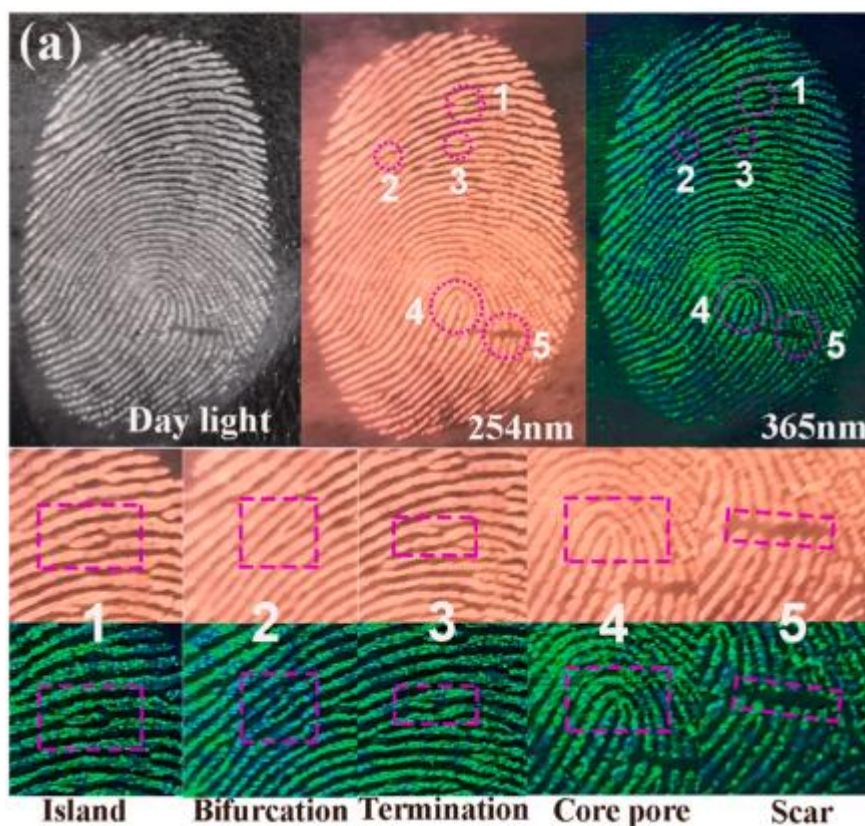
compreensão mais fundamental das impressões digitais, suas propriedades físicas e químicas e como elas se comportam em vários substratos ao longo do tempo. O objetivo é melhorar as taxas de sucesso da detecção para aumentar a chance de desenvolver e registrar impressões potencialmente identificáveis em qualquer situação (WANG, M. et al., 2017).

Um dos métodos mais utilizados para a detecção de impressões digitais latentes é a técnica com pó, que consiste na polvilhação de um pó fino sobre a impressão digital, geralmente com o auxílio de um pincel, onde o pó se adere ao resíduo de suor da impressão, revelando sua forma (GONZÁLEZ et al., 2020).

Esses pós podem ser produzidos a partir de vários materiais, mas destacam-se os baseados em materiais fluorescentes, os quais oferecem vantagens sobre os pós comuns, sendo muito úteis principalmente quando a impressão se encontra em um fundo mesclado (WANG, M. et al., 2017).

Moret e colaboradores relataram sucesso no uso de uma MOF de térbio na revelação de impressões digitais, porém foram utilizadas soluções aquosas na aplicação (MORET et al., 2018). Já Zhou e colaboradores conseguiram desenvolver um pó para revelação de impressões digitais com um composto de *quantum dots* de perovskita e uma MOF de európio, onde foram reveladas impressões digitais latentes sob luz ultravioleta em diversas superfícies, incluindo vidro, CD e cartão plástico, sendo também possível a identificação de minúcias da digital (Figura 10) (ZHOU et al., 2022).

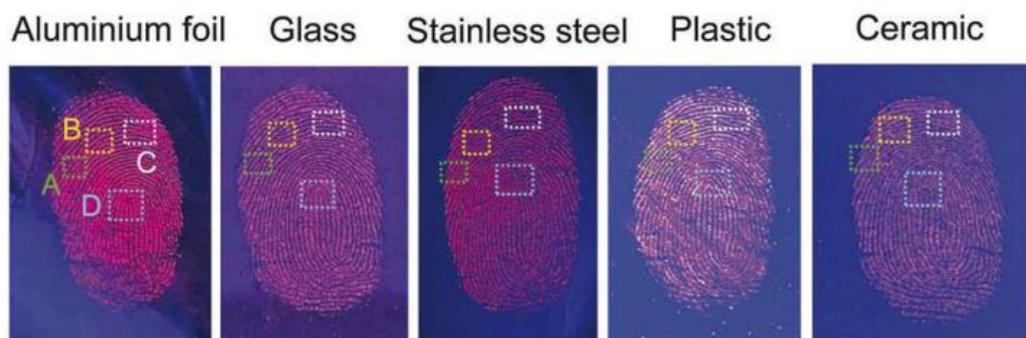
Figura 10 - Fotografias ampliadas de minúcias em impressões digitais latentes reveladas com o compósito CsPbBr₃@EuBTC sob luz ultravioleta.



Fonte: ZHOU et al. (2022).

Um pó para revelação de impressões digitais baseado em uma MOF de európio foi desenvolvido por Wiwasuku e colaboradores, o qual foi finamente macerado e polvilhado sobre as impressões digitais, em diversas superfícies, e com o auxílio de um pincel foi removido o excesso do material. Por fim, as impressões foram reveladas com êxito sob luz ultravioleta (365 nm), e foi possível identificar minúcias da digital, como bifurcação, terminação e ponto (Figura 11) (WIWASUKU et al., 2023).

Figura 11 - Fotografias de impressões digitais latentes reveladas com uma Eu-MOF em diferentes superfícies sob luz ultravioleta.



Fonte: WIWASUKU et al. (2023).

Neste trabalho será aplicada uma metodologia similar, utilizando diversas variações do pó de EuBDC na revelação de impressões digitais, para avaliar seu potencial como pó luminescente.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Síntese do Benzeno-1,4-dicarboxilato disódico [Na₂BDC]

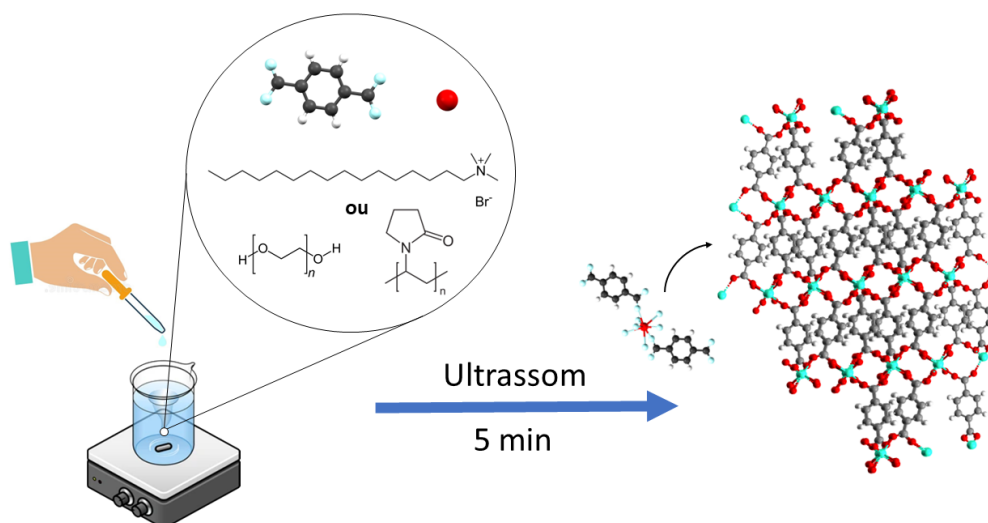
Para a síntese do ligante Na₂BDC, foram preparadas uma solução de ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC: 10 mmol, 50 mL de H₂O) e uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol.L⁻¹ na proporção molar 1:2 (ácido: hidróxido). Em seguida, a solução de NaOH foi gotejada lentamente ao ácido, sob agitação à 60 °C. Após a completa dissolução do sal, a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento à 130 °C até atingir 1/3 do seu volume inicial, onde foram adicionados 10 mL de etanol P.A para que ocorresse a precipitação do Na₂BDC. O precipitado foi separado através de centrifugação à 5000 rpm por 3 minutos e secado em alto vácuo.

4.2. Síntese da EuBDC utilizando PVP como agente passivante

Para a síntese do Eu₂(BDC)₃(H₂O)₄, foram preparadas soluções em água destilada de nitrato de Európio (0,5 mmol, 30 mL), PVP (5 mmol, 20 mL) e Na₂BDC (0,5 mmol, 15 mL). Sob agitação e condições de pressão e temperatura ambiente, foram misturadas as soluções de nitrato de európio e PVP, seguidas do gotejamento da solução de Na₂BDC na mistura. Após a formação de uma suspensão de aspecto leitoso, a solução foi imediatamente levada ao ultrassom por 5 minutos, e ao fim do procedimento, deixada em repouso por 1 hora, para em seguida realizar a separação do precipitado através de centrifugação à 8000 rpm por 10 minutos, lavando com etanol P.A. três vezes para remoção de impurezas e do agente passivante empregado. Por fim, foi realizada a secagem do produto em alto vácuo.

Foram realizadas diferentes sínteses com variações na concentração do agente passivante utilizado, além de uma versão sem o uso do ultrassom (EuBDC_{PVP} 25 SU), ver tabela 1.

Figura 12 - Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a síntese da MOF EuBDC.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 1 - Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC_{PVP}.

Amostra	Eu ³⁺ (mmol)	Na ₂ BDC (mmol)	Água (mL)	PVP (mmol)
EuBDC _{PVP 5}	0,5	0,5	65	5
EuBDC _{PVP 25}	0,5	0,5	65	25
EuBDC _{PVP 50}	0,5	0,5	65	50
EuBDC _{PVP 25 SU}	0,5	0,5	65	25

Fonte: Autor (2023).

4.3. Síntese da EuBDC utilizando PEG como agente passivante

O procedimento experimental foi similar ao descrito no item acima, sendo as únicas diferenças o uso do PEG (polietilenoglicol) no lugar do PVP.

Foram realizadas diferentes sínteses com variações na concentração do agente passivante utilizado, além de uma versão sem o uso do ultrassom (EuBDC_{PEG25 SU}), ver tabela 2.

Tabela 2 - Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC_{PEG}.

Amostra	Eu ³⁺ (mmol)	Na ₂ BDC (mmol)	Água (mL)	PEG (mmol)
EuBDC _{PEG 5}	0,5	0,5	65	5
EuBDC _{PEG 25}	0,5	0,5	65	25
EuBDC _{PEG 50}	0,5	0,5	65	50
EuBDC _{PEG 25 SU}	0,5	0,5	65	25

Fonte: Autor (2023).

4.4. Síntese da EuBDC utilizando CTAB como agente passivante

O procedimento experimental foi similar ao descrito no item 4.2, sendo as únicas diferenças o uso do CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) no lugar do PVP, e o uso de acetona P.A. no lugar do etanol P.A.

Foram realizadas diferentes sínteses com variações na concentração do agente passivante utilizado, além de uma versão sem o uso do ultrassom (EuBDC_{CTAB5 SU}), ver tabela 3.

Tabela 3 - Dados relativos aos reagentes empregados nas sínteses do EuBDC_{CTAB}.

Amostra	Eu ³⁺ (mmol)	Na ₂ BDC (mmol)	Água (mL)	CTAB (mmol)
EuBDC _{CTAB 1,25}	0,5	0,5	65	1,25
EuBDC _{CTAB 2,5}	0,5	0,5	65	2,5
EuBDC _{CTAB 5}	0,5	0,5	65	5
EuBDC _{CTAB 5 SU}	0,5	0,5	65	5

Fonte: Autor (2023).

Na síntese com o CTAB foi decidido o uso de concentrações menores devido a sua alta massa molar, a qual tornaria necessário o uso de uma massa em gramas muito alta, tornando as soluções inviáveis de serem preparadas.

4.5. Preparo da tinta luminescente para caneta

Para o preparo da tinta, diluiu-se 10 mg de EuBDC_{PVP50} em 3 mL de água deionizada sob agitação durante 5 minutos. Em seguida a solução foi levada à ultrassom por 5 minutos e transferida para o reservatório de uma caneta tinteiro, o qual foi previamente esvaziado e limpo com etanol até que não restassem resquícios da tinta original, para por fim ser utilizada na escrita em papel.

4.6. Preparo e revelação das impressões digitais latentes

As impressões digitais foram obtidas do polegar do doador, o qual foi instruído a lavar suas mãos, passar o polegar na testa e pressioná-lo levemente em várias superfícies incluindo vidro, papel alumínio, cerâmica e plástico. Em seguida, o pó de EuBDC macerado foi polvilhado sobre as impressões digitais, e com o auxílio de um pincel foi removido o excesso. As fotografias das impressões digitais reveladas foram tiradas sob luz UV (254 nm) usando um smartphone.

4.7. Métodos de Caracterização

4.7.1. Difrações de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios-X em pó foram registrados à temperatura ambiente em um difratômetro shimadzu (modelo XRD-7000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de 5° - 50° , disponível no Instituto de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Alagoas.

4.7.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para avaliação dos grupos funcionais presentes no material, foram obtidos com o auxílio do equipamento da Shimadzu, modelo IR PRESTIGE – 21 com reflexão total atenuada (ATR) da Pike com cristal de ZnSe, disponível na Central Analítica da UFAL. A faixa espectral abrangida para todas as análises foi de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.7.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas usando o analisador térmico Shimadzu (modelo TGA-50) em atmosfera de N_2 com fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, disponível no Instituto de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Alagoas.

4.7.4. Espectroscopia de fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes (espectros de excitação e emissão, e tempo de vida do estado excitado) dos materiais produzidos neste trabalho foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog 3. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Lâmpadas contínuas de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xenônio de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Os dados foram coletados em um ângulo de 90°, em relação ao feixe de emissão. Os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta dependente do comprimento de onda do sistema de detecção. Um detector de referência de fotodiodo de silício foi usado para monitorar e compensar a variação na saída da lâmpada de xenônio, usando espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante.

4.7.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura modelo Vega 3 da marca Tescan disponível no Instituto Federal de Alagoas, Campus Maceió. As amostras maceradas em cadinho de porcelana, sendo por fim fixadas sobre fita de carbono e recobertas com filme fino de ouro antes das medidas. As imagens foram coletadas com magnificação entre 2 e 50 kx, a depender da amostra.

4.7.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram obtidas no JEOL JEM-2100 disponível no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG). Cerca de 1 mg da amostra foi suspensa em 3 mL de água e submetido ao ultrassom por 15 min para melhor dispersão da $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Por fim, a suspensão foi gotejada em grades (*grids*) para Microscopia eletrônica com filme de Carbono.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

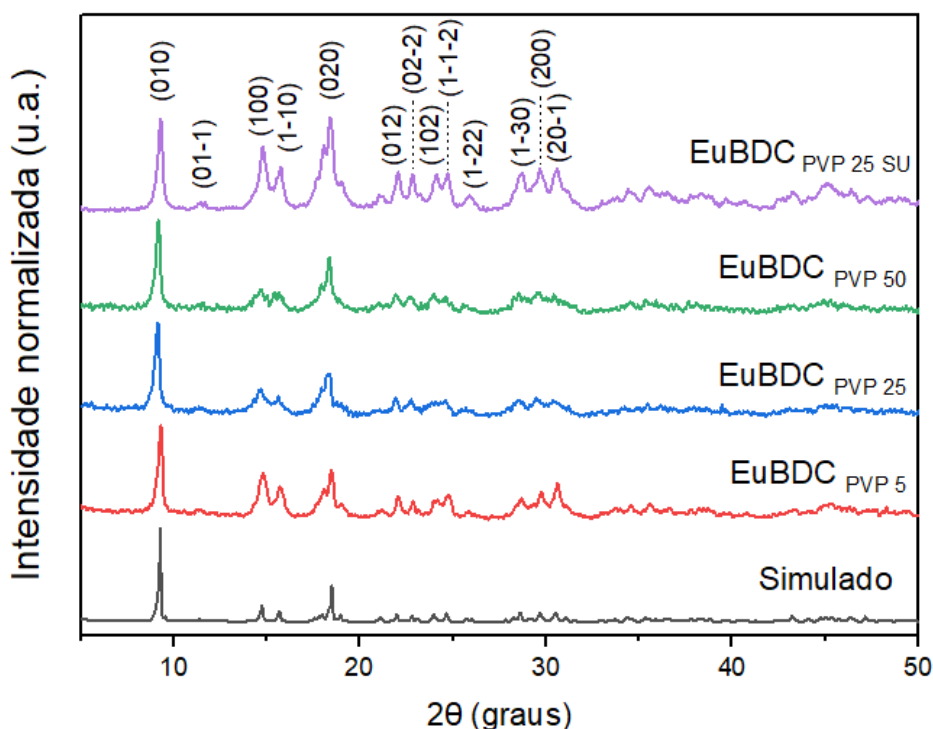
5.1. Caracterização das MOFs Sintetizadas

5.1.1. Caracterização estrutural e química dos materiais

A fim de elucidar a estrutura cristalina e suas possíveis alterações para os materiais sintetizados utilizando PVP como agente estabilizante foi utilizada a técnica de DRX. O $\text{EuBDC}_{\text{PVP}5}$ apresenta estrutura isomorfa a apresentada pelos dados cristalográficos reportados na literatura ($[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$) (REINEKE et al., 1999) (CCDC-119758), que é indicado pela concordância entre os picos de difração apresentados pelo difratograma de raios-X experimental (Figura 13, linha vermelha) em comparação ao padrão simulado (Figura 13, linha cinza). Além disso, não são observados picos adicionais no difratograma analisado, o que sugere a ausência de impurezas como reagentes de partida ou mistura de fases. Assim, utilizando-se o método de cristalização assistido por ultrassom, foi possível obter o composto $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$. O estudo estrutural comparativo entre os compostos $\text{EuBDC}_{\text{PVP}25}$ e $\text{EuBDC}_{\text{PVP}50}$ também apresentaram difratogramas análogos ao obtido para o $\text{EuBDC}_{\text{PVP}5}$, indicando que o aumento da quantidade de PVP não provocou modificação da fase cristalina.

A utilização da metodologia sem uso do ultrassom (SU) também foi avaliada para o material $\text{EuBDC}_{\text{PVP}25\text{SU}}$ e observou-se o mesmo perfil de difratograma obtido para os materiais obtidos pela metodologia utilizando-se o uso de ultrassom. Importante salientar que mesmo sem alteração na posição dos picos de difração observa-se um crescimento preferencial na intensidade do pico (020) em relação ao $\text{EuBDC}_{\text{PVP}25}$ o que sugere que o método de síntese deve influenciar na cristalização do material.

Figura 13 - Difratomogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais para as MOFs EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PVP25} e EuBDC_{PVP50} em comparação com o simulado [Tb₂(H₂O)₄(BDC)₃]_n.

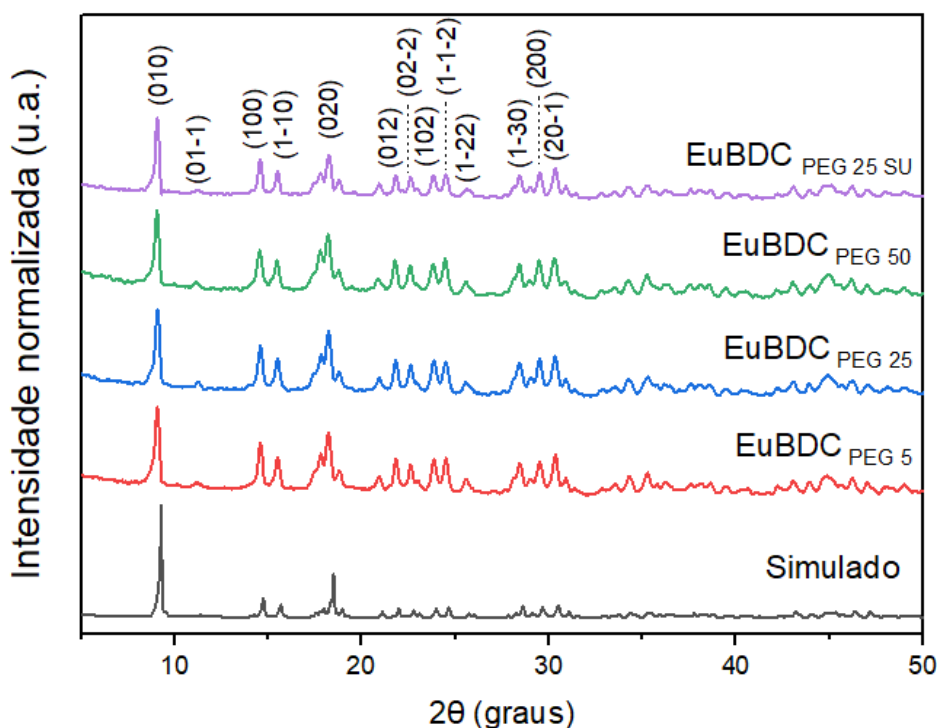


Fonte: Autor (2023).

As Eu-MOFs contendo PEG como agente estabilizante também foram analisadas utilizando a técnica de DRX. O EuBDC_{PEG5} apresenta estrutura isomorfa ao [Tb₂(H₂O)₄(BDC)₃]_n (REINEKE et al., 1999), o que é sugerido pela concordância entre os picos de difração apresentados pelo difratograma de raios-x experimental (Figura 14, linha vermelha) em comparação ao padrão simulado (Figura 14, linha cinza). Analogamente, o estudo estrutural comparativo entre os compostos EuBDC_{PEG25} e EuBDC_{PEG50} também apresenta difratogramas análogos ao obtido para o EuBDC_{PEG5}, indicando que o aumento da quantidade de PEG também não provocou modificação da fase cristalina.

A utilização da metodologia sem uso do ultrassom (SU) também foi avaliada para o material EuBDC_{PEG25 SU} e observou-se o mesmo perfil de difratograma obtido para os compostos obtidos pela metodologia utilizando-se o uso de ultrassom, porém demonstrou um menor crescimento preferencial, o que pode indicar um efeito do método.

Figura 14 - Difratomogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do EuBDC_{PEG} em diferentes concentrações em comparação com o simulado.

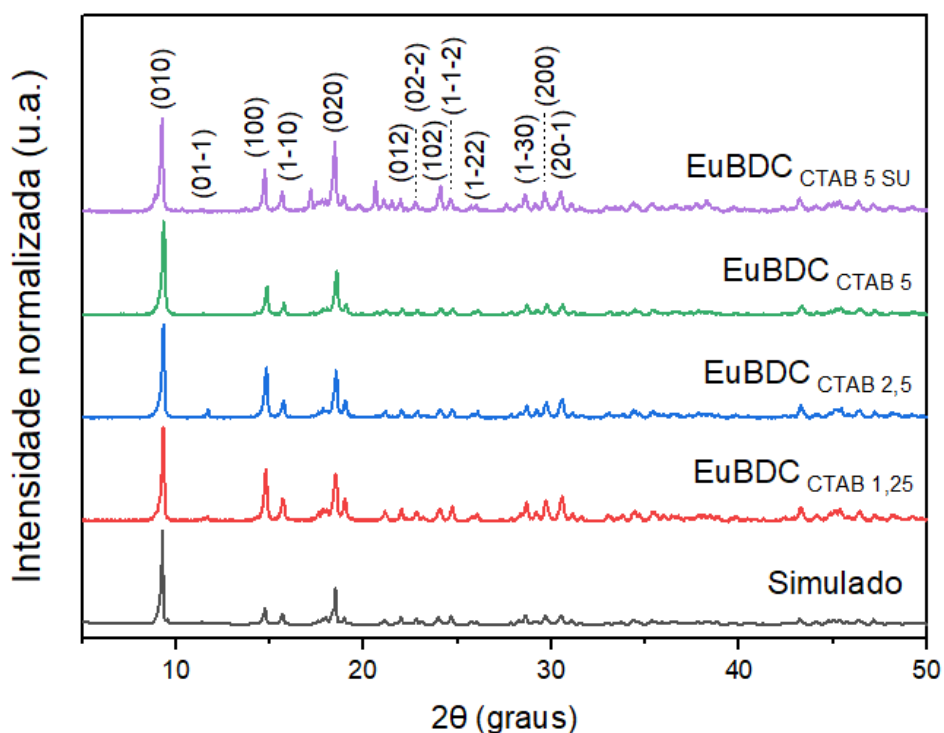


Fonte: Autor (2023).

Os compostos EuBDC_{CTAB1,25}, EuBDC_{CTAB2,5} e EuBDC_{CTAB5} também foram analisados utilizando a técnica de DRX. O EuBDC_{CTAB5} apresenta estrutura isomorfa ao [Tb₂(H₂O)₄(BDC)₃]_n (REINEKE et al., 1999), o que é sugerido pela concordância entre os picos de difração apresentados pelo difratograma de raios-x experimental (Figura 15, linha vermelha) em comparação ao padrão simulado (Figura 15, linha cinza). Os compostos EuBDC_{CTAB1,25} e EuBDC_{CTAB2,5} também apresentam difratogramas análogos ao obtido para o EuBDC_{CTAB5}, indicando que o aumento da quantidade de PEG também não provocou modificação da fase cristalina.

A utilização da metodologia sem uso do ultrassom (SU) também foi avaliada para o material EuBDC_{CTAB5SU} e observou-se o mesmo perfil de difratograma obtido para os compostos obtidos pela metodologia utilizando-se o uso de ultrassom.

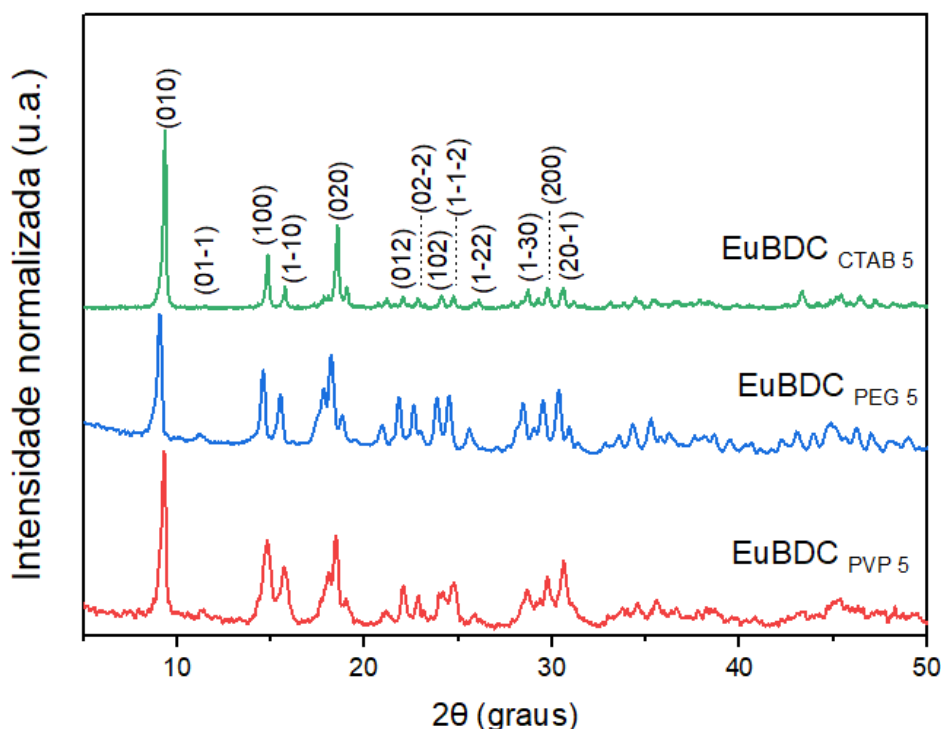
Figura 15 - Difratomogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do EuBDC_{CTAB} em diferentes concentrações em comparação com o simulado.



Fonte: Autor (2023).

A análise comparativa entre os compostos EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PEG5} e EuBDC_{CTAB5} também foi realizada utilizando-se análise do DRX (Figura 16). Observa-se que os picos de difração não apresentam modificação na sua posição, mas aparentam apresentar um aumento na largura dos picos de difração principais para os compostos EuBDC_{PVP 5}, EuBDC_{PEG} em relação ao EuBDC_{CTAB 5}.

Figura 16 - Difratogramas de raios-X em pó referentes aos dados experimentais do EuBDC₅ com diferentes agentes passivantes.



Fonte: Autor (2023).

Além da análise qualitativa previamente apresentada, avaliamos os valores de largura média a meia altura do pico de difração (FWHM) referente ao plano (010) apresentado na tabela 4 a fim de verificar tendências no aumento ou diminuição dos valores obtidos, o que pode indicar variações no tamanho de cristalito, o qual pode ser calculado através da Equação de Scherrer, onde (CULLITY, STOCK, 2014):

D: diâmetro médio do cristalito

FWHM = β (2 θ): largura na metade da altura do pico de difração

θ : ângulo de difração

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética para o CuK α

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Considerando apenas os materiais sintetizados utilizando ultrassom e os agentes passivantes PVP, PEG e CTAB, consideramos que os valores observados

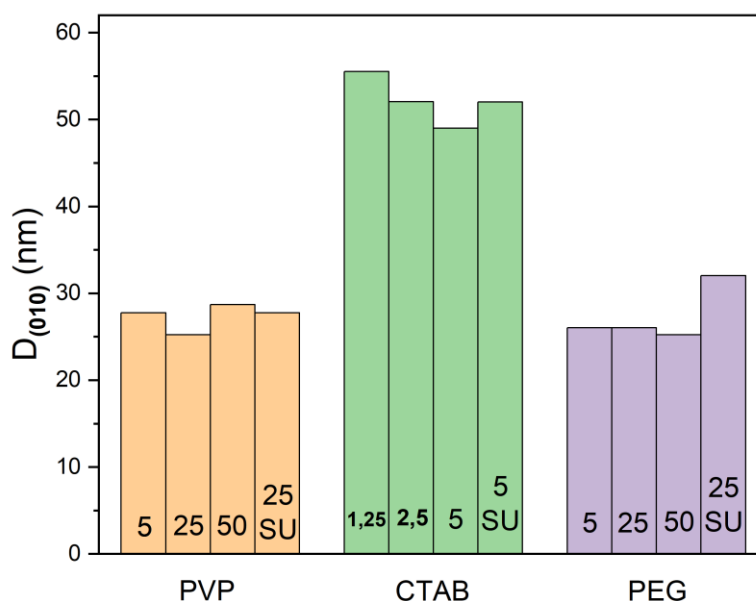
para $D_{(010)}$ e FWHM não apresentaram diferenças significativas ($\leq 10\%$). Para os materiais que não utilizaram o uso ultrassom na metodologia sintética, apenas o $\text{EuBDC}_{\text{PEG 25 SU}}$ apresenta valor superior a $\geq 10\%$. Deste modo, acreditamos que as alterações são inconclusivas no que se refere à estimativa de tendências no aumento ou diminuição do parâmetro $D_{(010)}$. Entretanto, mesmo sabendo que o tamanho de cristalito não se relaciona precisamente o tamanho de partícula devido a série de aproximações admitidas na Equação de Scherrer, verificamos que os valores de $D_{(010)}$ para todos os materiais apresentaram-se < 100 nm, o que nos impulsiona ao aprofundamento das investigações em torno do tamanho das partícula destes materiais por outras técnicas de caracterização.

Tabela 4 - Valores para largura média a meia altura (FWHM), 2θ para o plano (010) e diâmetro médio do cristalito em nm.

Amostra	FWHM	2θ (graus)	$D_{(010)}$ (nm)
$\text{EuBDC}_{\text{PVP 5}}$	0,30	9,30	27,76
$\text{EuBDC}_{\text{PVP 25}}$	0,33	9,15	25,23
$\text{EuBDC}_{\text{PVP 50}}$	0,29	9,18	28,71
$\text{EuBDC}_{\text{PVP 25 SU}}$	0,30	9,30	27,76
$\text{EuBDC}_{\text{CTAB 1,25}}$	0,15	9,33	55,52
$\text{EuBDC}_{\text{CTAB 2,5}}$	0,16	9,34	52,05
$\text{EuBDC}_{\text{CTAB 5}}$	0,17	9,34	48,99
$\text{EuBDC}_{\text{CTAB 5 SU}}$	0,16	9,26	52,05
$\text{EuBDC}_{\text{PEG 5}}$	0,32	9,07	26,02
$\text{EuBDC}_{\text{PEG 25}}$	0,32	9,08	26,02
$\text{EuBDC}_{\text{PEG 50}}$	0,33	9,06	25,23
$\text{EuBDC}_{\text{PEG 25 SU}}$	0,26	9,07	32,03

Fonte: Autor (2023).

Figura 17 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 2.



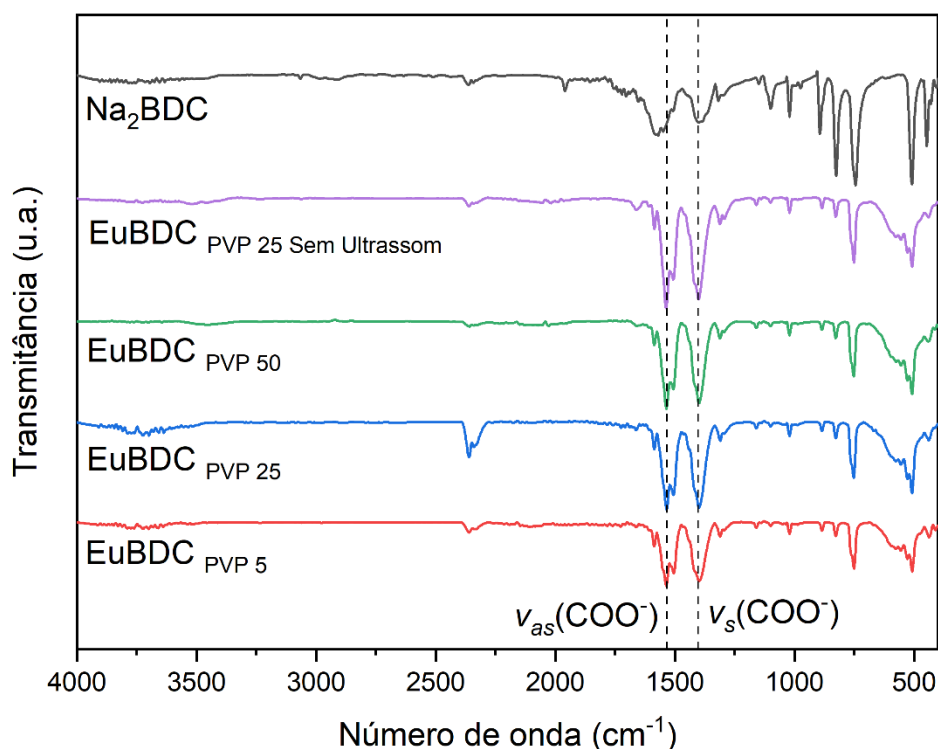
Fonte: Autor (2023).

Os espectros de infravermelho analisados apresentaram uma série de bandas correspondentes a estruturas de polímeros de coordenação nanoestruturados e coincidem com o espectro do EuBDC encontrado na literatura (CALADO et al., 2022).

A análise química dos materiais foi inicialmente realizada através da investigação dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro FTIR do EuBDC_{PVP5} (Figura 18) revela a presença de uma banda larga entre 3600-3000 cm^{-1} referente ao estiramento -OH das duas moléculas de água coordenadas, o que concorda com a caracterização estrutural do composto. Além disso, duas bandas centradas em 1533 e 1402 cm^{-1} são observadas para o estiramento assimétrico ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) do ligante carboxílico BDC²⁻, indicando sua coordenação com o íon Eu^{3+} . A coordenação é confirmada por comparação com o espectro Na₂BDC (Figura 18 linha preta). Pode-se observar que o sal ligante apresenta sinais centrados em 1544 e 1389 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ e $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, que estão deslocados em relação ao espectro do EuBDC, indicando a coordenação do composto. As amostras EuBDC_{PVP25},

EuBDC_{PVP50} e EuBDC_{PVP25SU} apresentam o mesmo perfil espectral revelado em EuBDC_{PVP5}. Importante salientar que a presença do PVP nas amostras foi caracterizada pela presença do estiramento C=O de amida centrado em 1660 cm⁻¹ para todas as amostras analisadas (PAVIA et al., 2016).

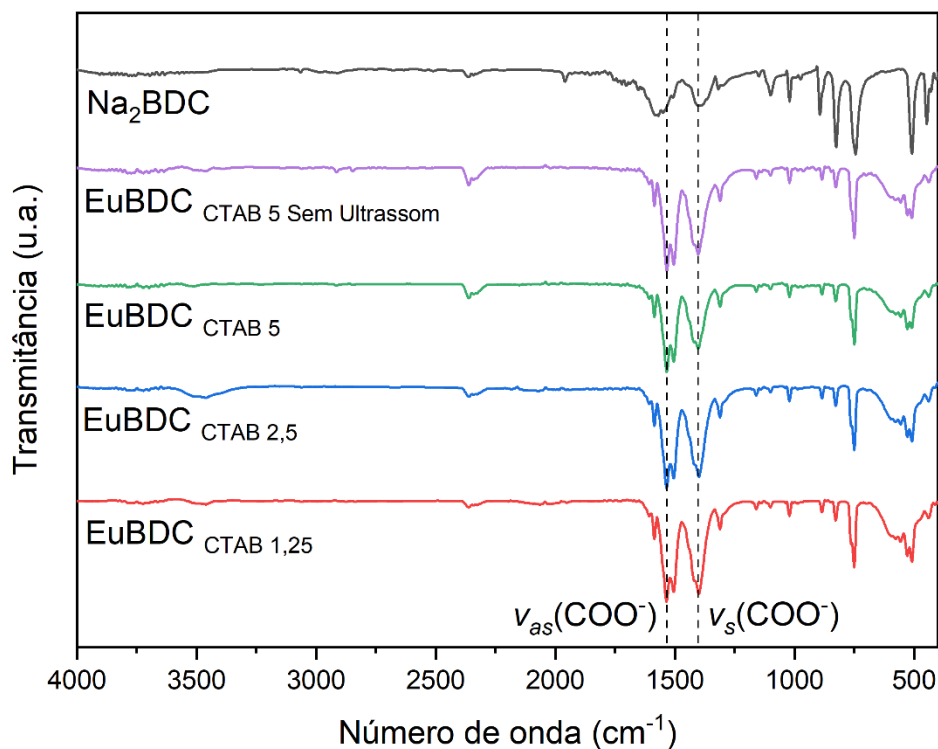
Figura 18 - Espectros de FTIR do EuBDC_{PVP} em diferentes concentrações.



Fonte: Autor (2023).

Os espectros FTIR para o EuBDC utilizando o CTAB como agente estabilizante também foram analisados (Figura 19). As amostras EuBDC_{CTAB1,25}, EuBDC_{CTAB2,5} e EuBDC_{CTAB5SU} apresentam o mesmo perfil espectral revelado em EuBDC_{CTAB5}. Importante salientar que a presença do CTAB nas amostras foi caracterizada pela presença do estiramento C-N de amina centrado em 1100 cm⁻¹ para todas as amostras analisadas (PAVIA et al., 2016).

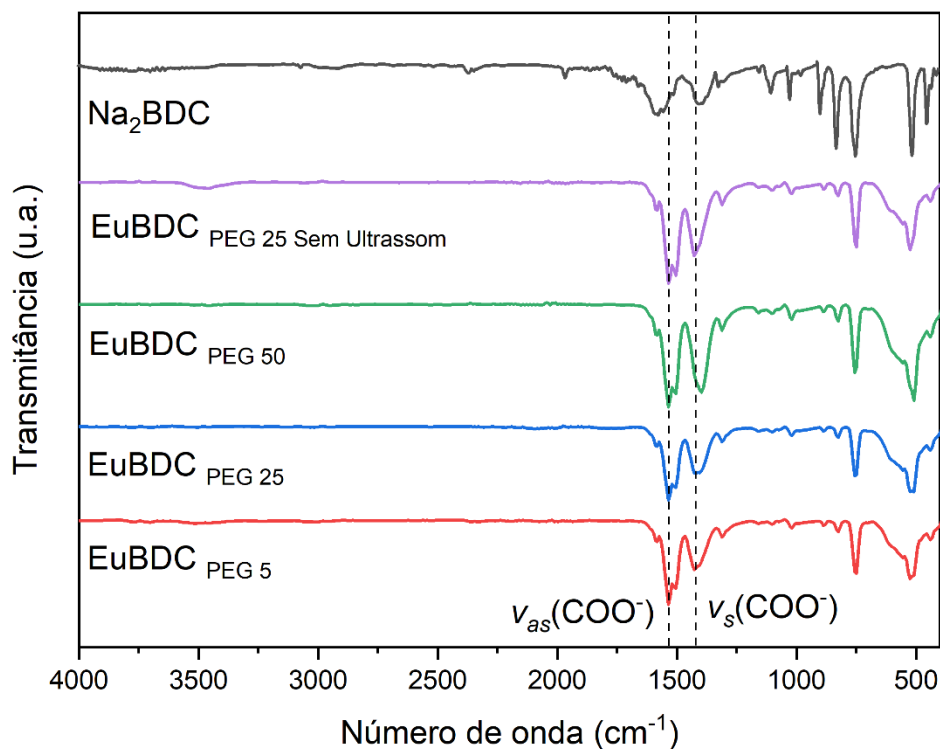
Figura 19 - Espectros de FTIR do $\text{EuBDC}_{\text{CTAB}}$ em diferentes concentrações.



Fonte: Autor (2023).

Os espectros FTIR para o EuBDC utilizando o PEG como agente estabilizante também foram analisados (Figura 20). As amostras $\text{EuBDC}_{\text{PEG25}}$, $\text{EuBDC}_{\text{PEG50}}$ e $\text{EuBDC}_{\text{PEG25SU}}$ apresentam o mesmo perfil espectral revelado em $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$. Importante salientar que a presença do PEG nas amostras foi caracterizada pela presença do estiramento C-O do álcool centrado em 1020 cm^{-1} para todas as amostras analisadas (PAVIA et al., 2016).

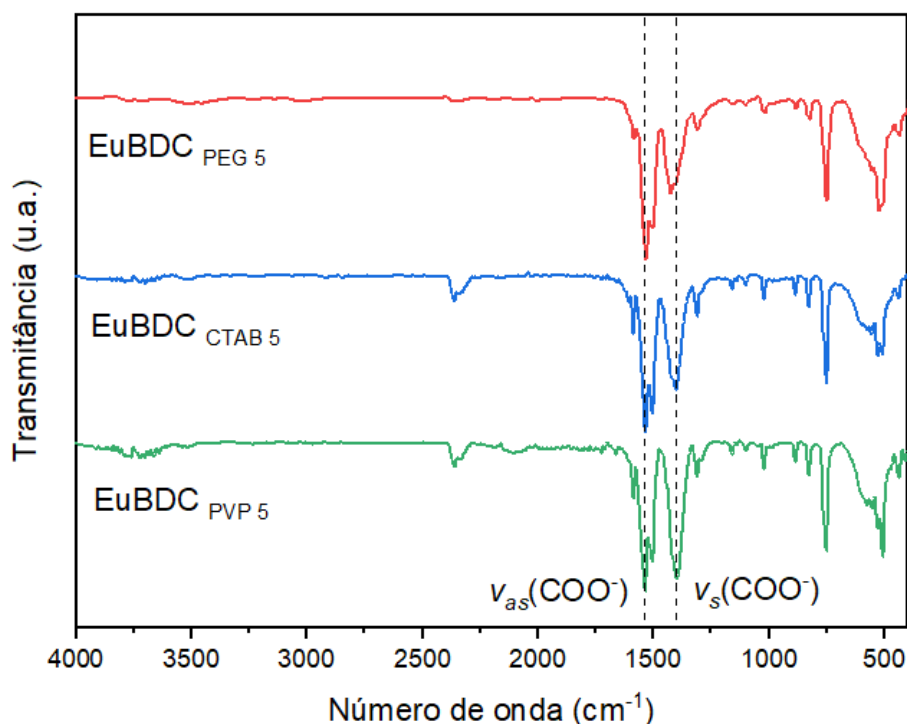
Figura 20 - Espectros de FTIR do EuBDC_{PEG} em diferentes concentrações.



Fonte: Autor (2023).

A análise comparativa entre os compostos EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PEG5} e EuBDC_{CTAB5} também foi realizada utilizando seus espectros FTIR (Figura 21). As amostras EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{CTAB5} e EuBDC_{PEG 5} apresentam o perfil espectral semelhante, evidenciando apenas uma sucinta interferência do agente passivante no espectro das amostras.

Figura 21 - Espectros de FTIR do EuBDC₅ com diferentes agentes passivantes.

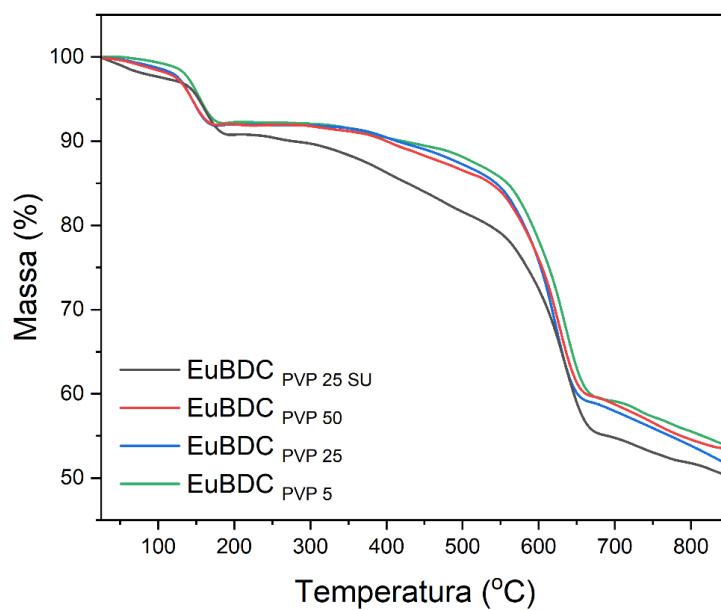


Fonte: Autor (2023).

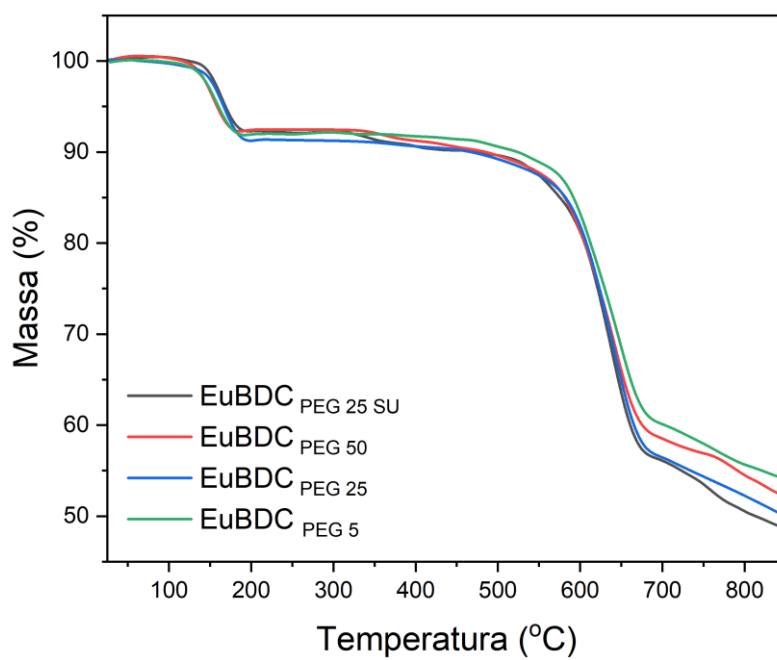
5.1.2. Análise térmica e morfológica

A análise termogravimétrica foi realizada com o propósito de investigar a estabilidade térmica das amostras preparadas, onde foram analisadas as perdas de massa referentes à decomposição do polivinilpirrolidona (PVP), do polietileno glicol (PEG), do brometo de cetrimônio (CTAB) e do ligante BDC em cada uma delas. Para isso, foi fixada uma temperatura inicial (30°C) e final (900°C).

Analisando os termogramas obtidos (Figuras 22, 23 e 24), foi possível observar algumas perdas de massa características, referentes a decomposição do material, apresentando dados semelhantes aos reportados na literatura (CALADO, 2022). De forma geral, entre 30-160°C observa-se uma perda de massa característica da decomposição das moléculas de água de hidratação e/ou coordenadas ao íon Eu^{3+} e entre 160-750 °C percebe-se a perda de massa característica do processo de descoordenação, decomposição do ligante orgânico BDC^{2-} , ocorrendo em mais de uma etapa, e da eliminação agente passivante. Na tabela 5 pode-se observar a perda de massa correspondente a cada faixa de temperatura para as amostras sintetizadas.

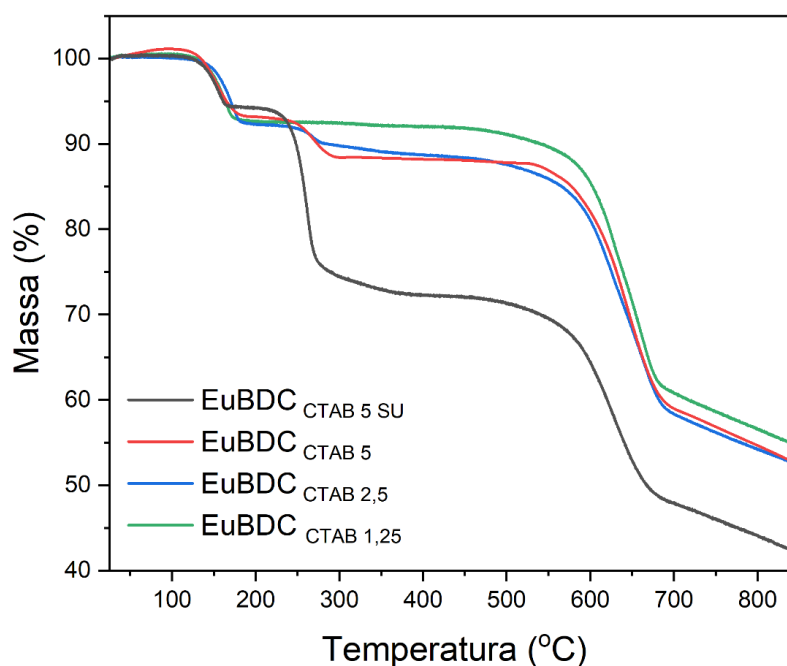
Figura 22 - Termograma do EuBDC_{PVP} em diferentes concentrações.

Fonte: Autor (2023).

Figura 23 - Termograma do EuBDC_{PEG} em diferentes concentrações.

Fonte: Autor (2023).

Figura 24 - Termograma do EuBDC_{CTAB} em diferentes concentrações.



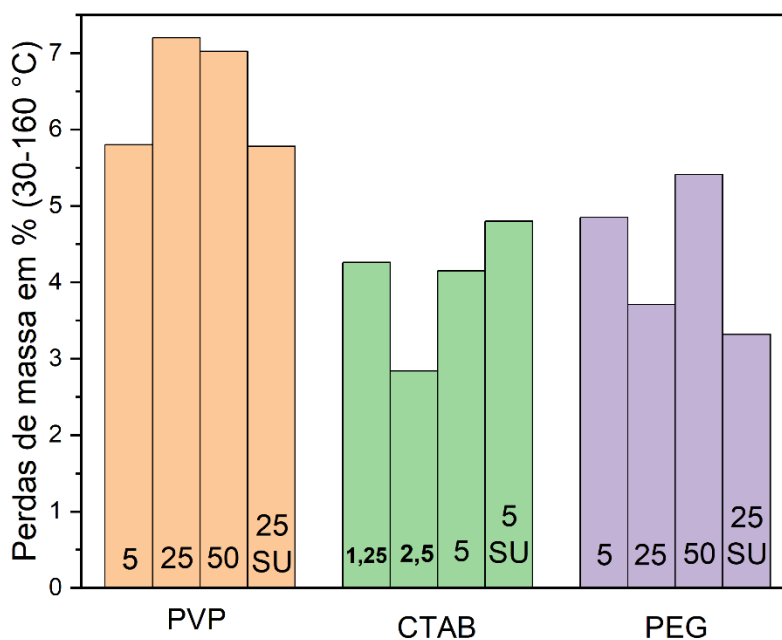
Fonte: Autor (2023).

Tabela 5 - Perdas de massa correspondentes à decomposição da água (30-160 °C) e do ligante BDC²⁻ (160-750 °C) no EuBDC.

Amostra	30-160 °C	160-750 °C
EuBDC _{PVP 5}	5,8%	36,92%
EuBDC _{PVP 25}	7,2%	36,77%
EuBDC _{PVP 50}	7,02%	35,98%
EuBDC _{PVP 25 SU}	5,78%	40,92%
EuBDC _{CTAB 1,25}	4,26%	37,31%
EuBDC _{CTAB 2,5}	2,84%	41,02%
EuBDC _{CTAB 5}	4,15%	39%
EuBDC _{CTAB 5 SU}	4,8%	49,21%
EuBDC _{PEG 5}	4,85%	37,08%
EuBDC _{PEG 25}	3,71%	42,03%
EuBDC _{PEG 50}	5,41%	37,82%
EuBDC _{PEG 25 SU}	3,32%	43,33%

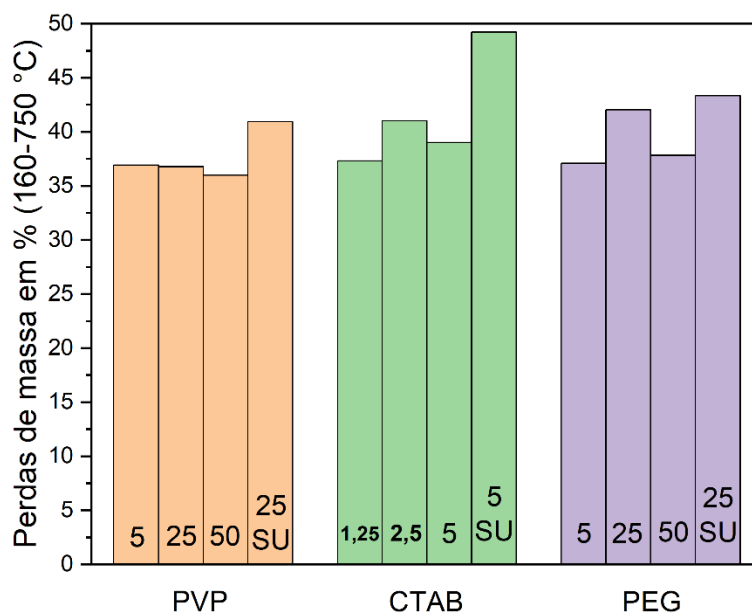
Fonte: Autor (2023).

Figura 25 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 2.



Fonte: Autor (2023).

Figura 26 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 5, coluna 3.



Fonte: Autor (2023).

Os resultados da tabela 5 mostram que o aumento da quantidade de PVP não altera significativamente a quantidade de água de coordenação e/ou hidratação (~5%). A análise da região entre 160-750 °C também não revela modificações significativas para as suas percentagens (~37%). Para os materiais contendo CTAB, observamos uma diminuição da perda de massa na região entre 30-160 °C em função do aumento do agente estabilizante, o que deve estar relacionado com a diminuição do grau de hidratação devido a presença do mesmo. Analisando a região entre 160-750 °C vemos um aumento na porcentagem, a qual está relacionada com a presença do polímero. Para os compostos contendo PEG, também observamos uma diminuição na porcentagem de perda de massa com o aumento do agente estabilizante. Analisando a região entre 160-750 °C também se percebe um aumento na porcentagem, a qual está relacionada com a quantidade de PEG na amostra. Importante destacar que as amostras EuBDC_{PEG 25} e EuBDC_{CTAB 2,5} ainda deverão ser analisadas para um melhor entendimento na tendência das perdas de massa.

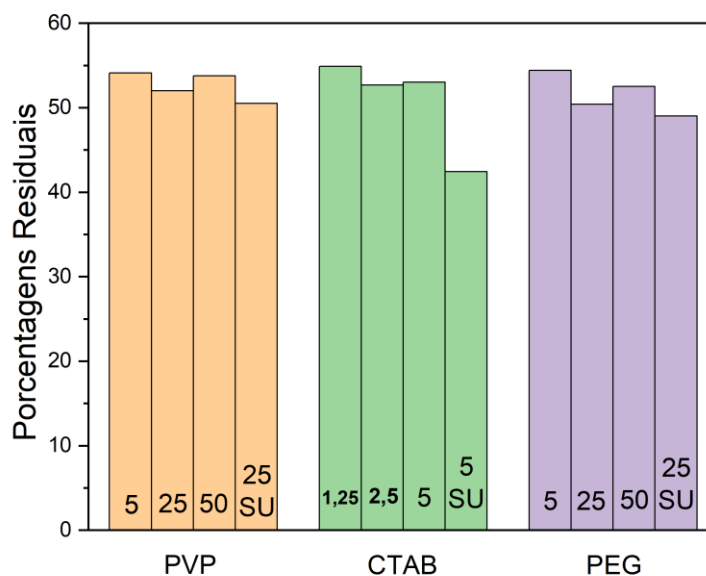
Os termogramas também revelaram as porcentagens residuais para os materiais sintetizados, as quais foram reunidas na tabela 6, que correspondem à formação do óxido Eu₂O₃ após o processo de decomposição da parte orgânica dos materiais. Os valores indicam uma perda de massa proporcional ao aumento da concentração do agente passivante, devido a sua decomposição, onde o resíduo foi menor na amostra com maior concentração, e maior na amostra com menor concentração.

A relação entre a temperatura e a perda de massa em 5, 15, 30 e 45% (T_{-5%}, T_{-15%}, T_{-30%} e T_{-45%}, respectivamente) foi relatada na tabela 6, a qual é usada para avaliar os estágios da decomposição do EuBDC. É possível observar a influência do PVP na estabilidade térmica do material, assim como o PEG e o CTAB, onde é evidente que o aumento de sua concentração diminuiu significativamente a temperatura necessária para decompor o EuBDC, o que fica evidenciado nas temperaturas T_{-15%}, T_{-30%} e T_{-45%}, sugerindo uma diminuição na estabilidade térmica dos materiais.

Tabela 6 - Relação entre a temperatura e a perda de massa e porcentagens residuais para o EuBDC.

Amostra	T-5% (°C)	T-15% (°C)	T-30% (°C)	T-45% (°C)	Resíduo (%)
EuBDC _{PVP 5}	154,76	557,46	629,68	815,43	54,11
EuBDC _{PVP 25}	144,05	542,34	617,57	772,28	52,00
EuBDC _{PVP 50}	144,07	534,84	621,64	780,32	53,75
EuBDC _{PVP 25 SU}	152,91	424,65	611,92	690,66	50,51
EuBDC _{CTAB 1,25}	163,81	602,54	654,63	834,34	54,88
EuBDC _{CTAB 2,5}	170,25	564,99	643,83	774,45	52,69
EuBDC _{CTAB 5}	165,33	577,39	646,82	788,39	53,01
EuBDC _{CTAB 5 SU}	161,09	257,73	541,06	639,87	42,42
EuBDC _{PEG 5}	160,66	592,05	645,54	822,12	54,41
EuBDC _{PEG 25}	166,96	582,41	636,82	734,64	50,39
EuBDC _{PEG 25 SU}	169,25	575,53	634,07	723,44	49,00

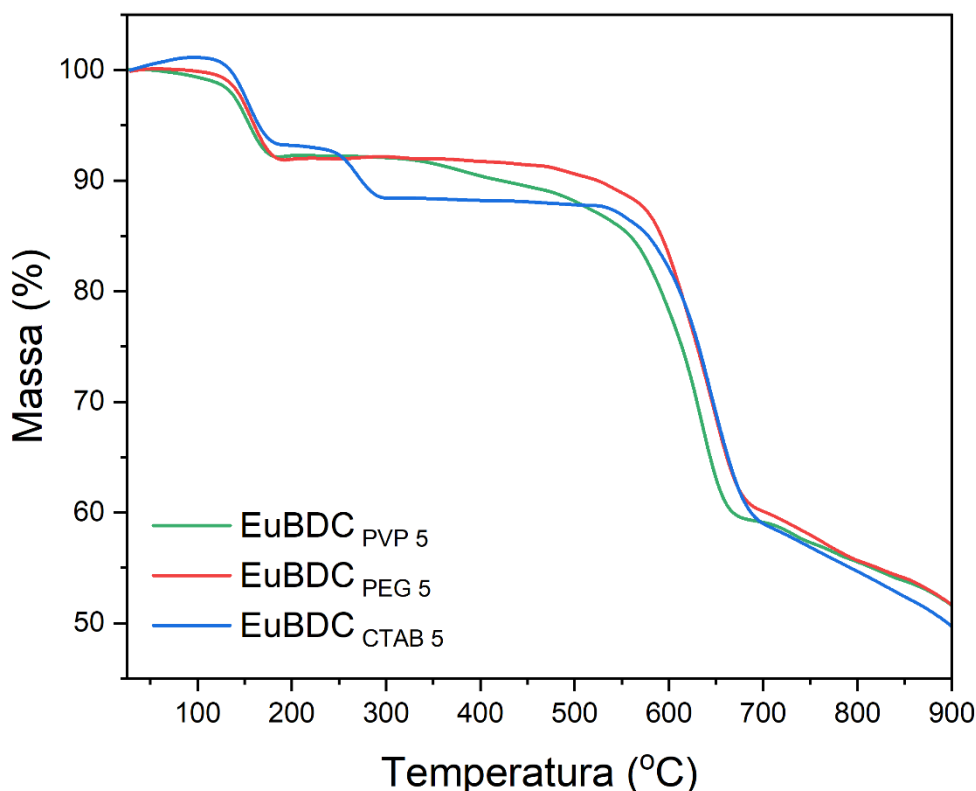
Fonte: Autor (2023).

Figura 27 - Gráfico ilustrativo referente à tabela 6, coluna 6.

Fonte: Autor (2023).

Foi também realizada uma análise comparativa entre os termogramas das amostras $\text{EuBDC}_{\text{PVP}5}$, $\text{EuBDC}_{\text{PEG}5}$ e $\text{EuBDC}_{\text{CTAB}5}$ (figura 28), os quais apresentaram perfis semelhantes, revelando que a mudança do agente interfere nas propriedades térmicas do EuBDC .

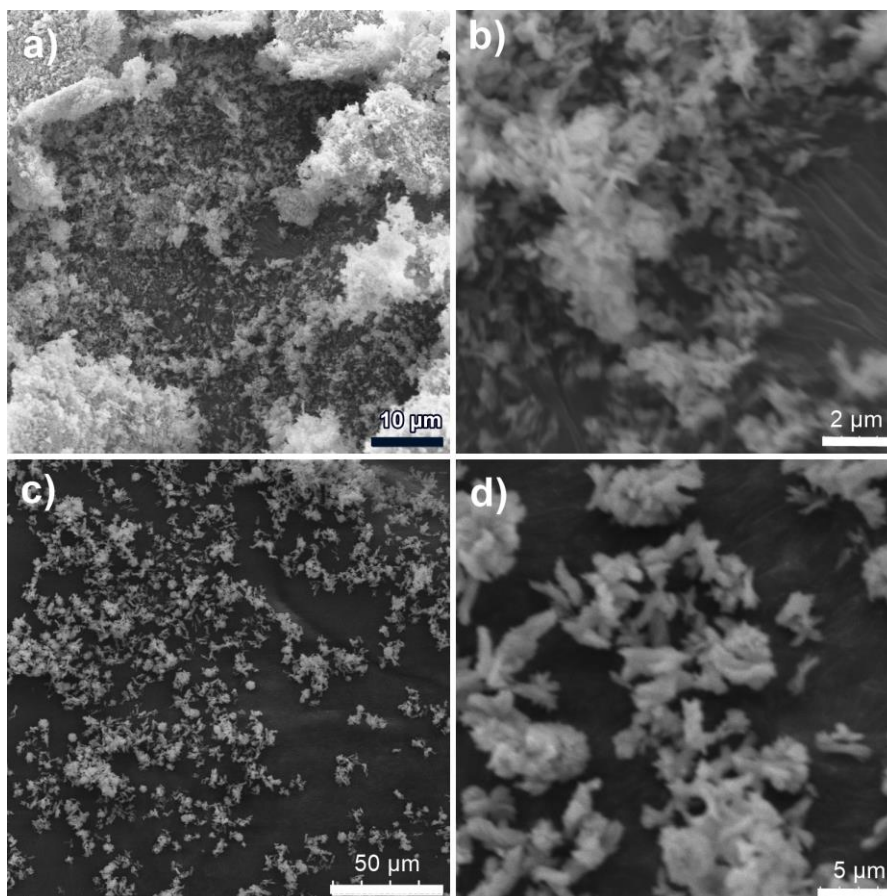
Figura 28 - Termograma do EuBDC_5 com diferentes agentes passivantes.



Fonte: Autor (2023).

A fim de realizar uma análise comparativa referente à morfologia dos materiais, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para identificar as possíveis modificações causadas pela utilização dos diferentes agentes passivantes e do ultrassom no EuBDC . A Figura 29a-b revela a análise de MEV para as amostras $\text{EuBDC}_{\text{PVP}5}$ e apresenta um pó com distribuição uniforme em toda a área analisada. Para a amostra $\text{EuBDC}_{\text{PVP}50}$ (Figura 29c-d), o MEV apresenta a presença de sólidos que aparentam possuir a morfologia de bastões. A análise morfológica deverá ser realizada novamente com equipamento de maior resolução para obtenção de resultados com maiores detalhes.

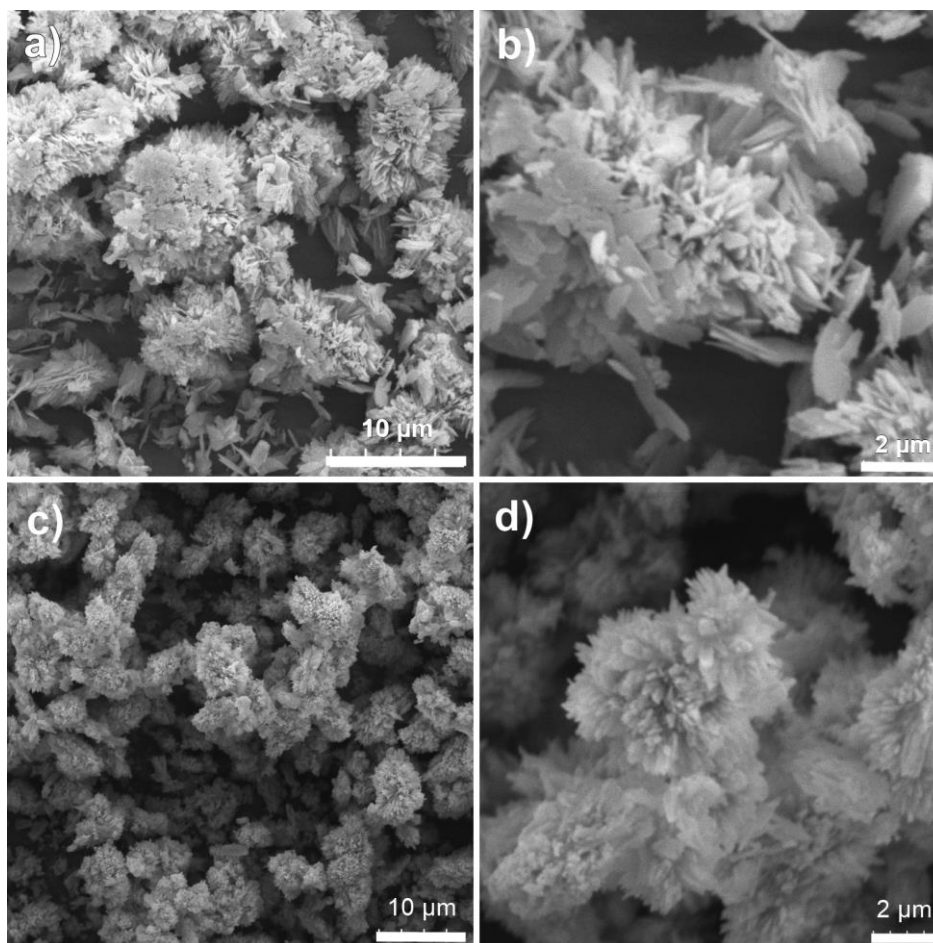
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a-b) $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$ e c-d) $\text{EuBDC}_{\text{PVP50}}$.



Fonte: Autor (2023).

Para o $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ (Figura 30a-b), são observadas estruturas microcristalinas na forma de flores de aproximadamente $8 \mu\text{m}$ formadas por agregados de cristais menores, na forma de placas, apresentando uma boa homogeneidade no que diz respeito a tamanho e morfologia. Para a $\text{EuBDC}_{\text{PEG50}}$ (Figura 30c-d), são observadas estruturas similares, também exibindo morfologia floral.

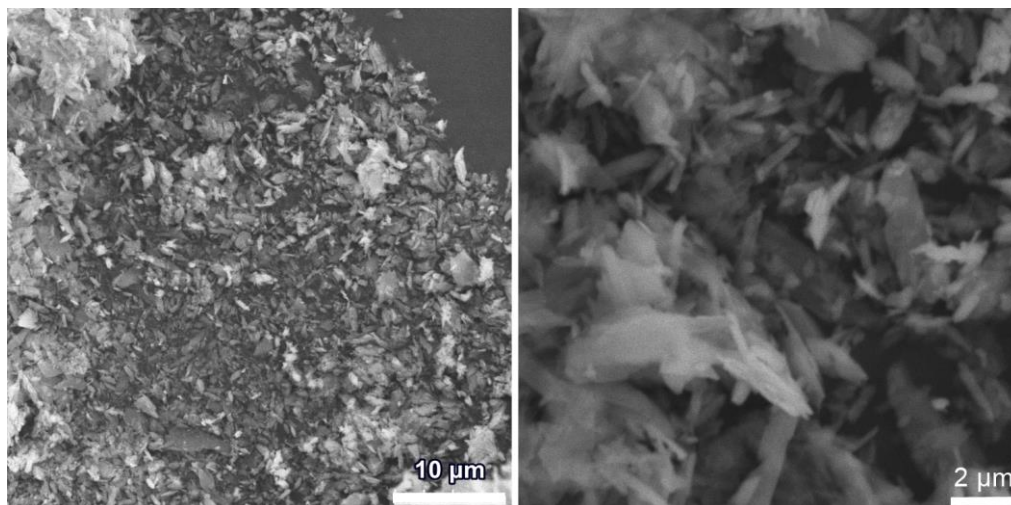
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a-b) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e c-d) $\text{EuBDC}_{\text{PEG50}}$.



Fonte: Autor (2023).

O $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$ (Figura 31) apresentou distribuição uniforme em toda a área analisada, e assim como nas amostras com PVP, são observadas estruturas microcristalina lamelares, na forma de placas, porém não apresenta agregados de cristais como nas amostras com PEG.

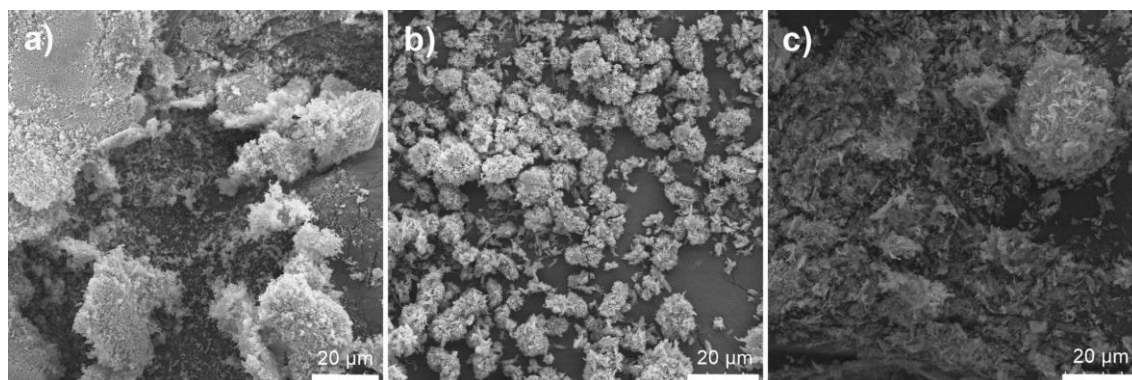
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do composto $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$ em diferentes ampliações.



Fonte: Autor (2023).

Na figura 32 realizou-se uma comparação entre as morfologias das amostras $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$, as quais apresentaram bastante diferenças entre si, devido a interferência dos agentes passivantes na formação dos cristais.

Figura 32 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos a) $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, b) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$, c) $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$.



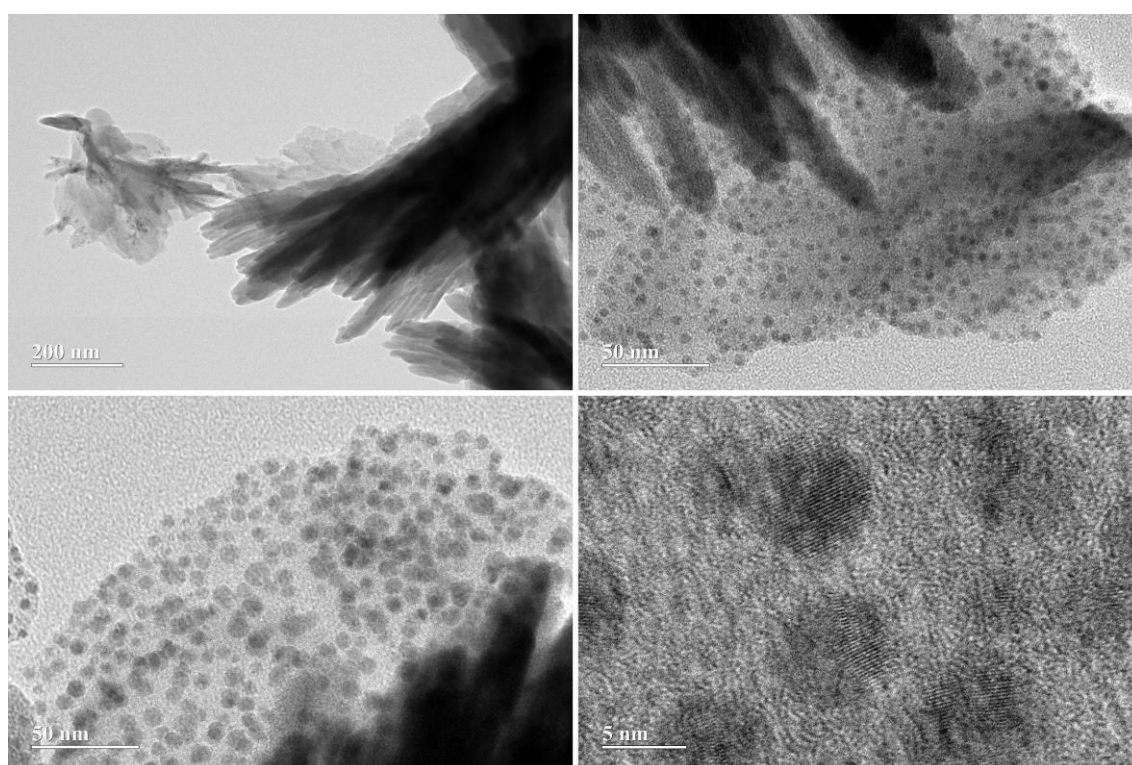
Fonte: Autor (2023).

Imagens MET foram adquiridas para o $\text{EuBDC}_{\text{PVP50}}$ para elucidar as propriedades morfológicas e avaliar a presença das nanopartículas no material (Figura 33). As micrografias confirmam a obtenção do material em nanoescala, que foi verificada pela presença de nanopartículas esféricas dispersas homogeneamente por toda extensão analisada. Ainda a partir dos dados de MET foi possível estimar o tamanho médio de partículas, utilizando o software ImageJ, onde foram medidos os diâmetros de 150 partículas, com valor igual a $4,6 \pm 0,8$ nm, evidenciado na figura 30. Importante salientar que, para nosso conhecimento, é a primeira vez que o composto

$[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ é sintetizado em nanoescala, com morfologia esférica regular, utilizando um método simples, rápido e menos oneroso quando comparado as rotas disponíveis na literatura para síntese de Ln-MOFs.

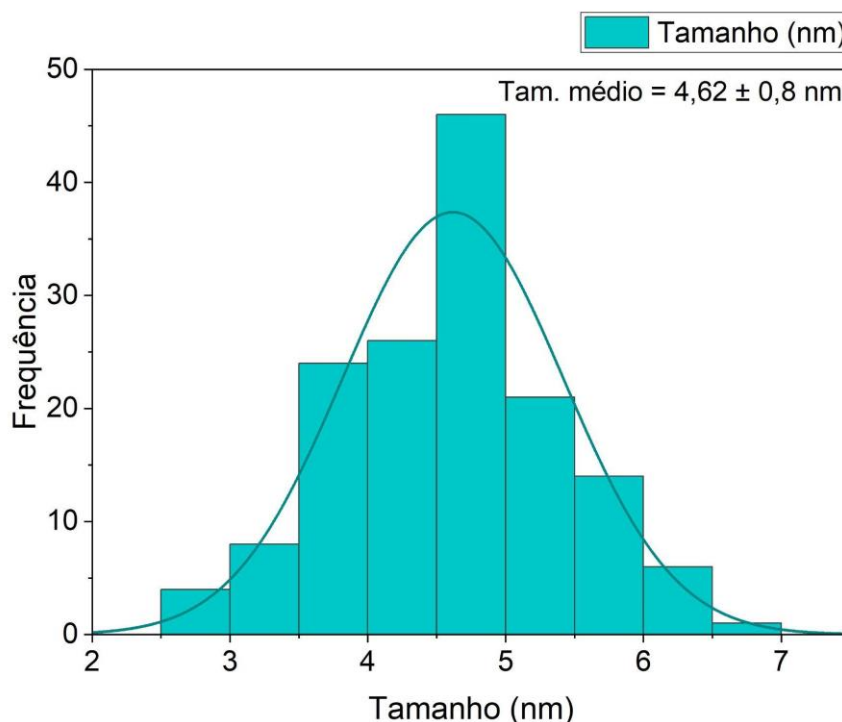
As demais amostras sintetizadas em diferentes concentrações e com outros agentes passivantes serão analisadas posteriormente através do TEM, a fim de analisar os efeitos dos diferentes parâmetros de síntese no tamanho das moléculas.

Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o $\text{EuBDC}_{\text{PVP50}}$.



Fonte: Autor (2023).

Figura 34 - Histograma de distribuição de tamanho das partículas no MET de EuBDC_{PVP50}.



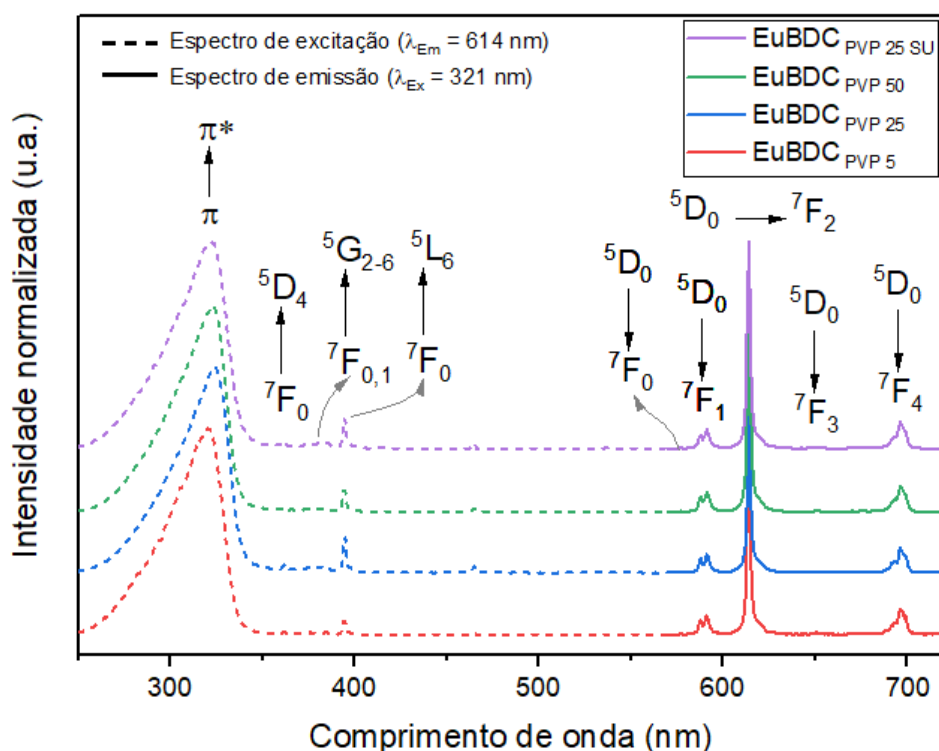
Fonte: Autor (2023).

5.1.3. Propriedades fotofísicas das Eu-MOFs

A fotoluminescência dos compostos de coordenação foi investigada pelos espectros de excitação ($\lambda_{Em} = 614$ nm) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321$ nm). O espectro de excitação para o EuBDC_{PVP5} (Figura 35; linha pontilhada vermelha) mostrou uma banda larga na região de 250-350 nm atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante BDC²⁻ coordenado. Além disso, é possível observar também entre 350-540 nm as transições intraconfiguracionais f-f para o íon Eu³⁺: ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{4-1}$, ${}^5G_{2-6}$, 5L_6 . O espectro de emissão para o EuBDC_{PVP5} (Figura 35, linha cheia vermelha) mostra as transições características do íon Eu³⁺ ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$. Além disso, a presença de uma única linha ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a divisão Stark da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em 3 componentes e a alta intensidade relativa da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sugerem que o ambiente local Eu³⁺ não possui centro de inversão levando ao ponto grupos de simetrias C_1 , C_2 , C_{2v} e C_s , o que concorda com os dados cristalográficos. As amostras EuBDC_{PVP10}, EuBDC_{PVP50}

e $\text{EuBDC}_{\text{PVP50SU}}$ apresentam o mesmo perfil espectral revelado em $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$ indicando que o incremento de PVP não altera a luminescência do material.

Figura 35 - Espectros de Excitação ($\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{Ex}} = 321 \text{ nm}$) para o $\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$ em diferentes concentrações.



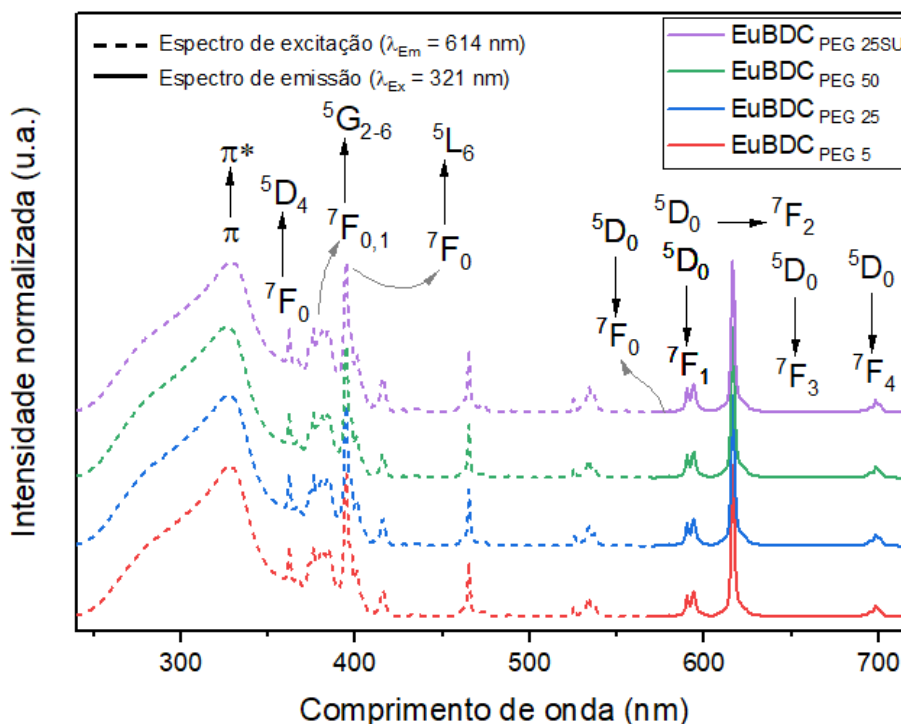
Fonte: Autor (2023).

Os espectros de excitação (Figura 36; linhas pontilhadas) e emissão (Figura 36; linhas cheias) também foram obtidos para o EuBDC utilizando o agente estabilizante PEG. As amostras $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$, $\text{EuBDC}_{\text{PEG25}}$ e $\text{EuBDC}_{\text{PEG50}}$ apresentam o mesmo perfil espectral de emissão revelado em $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$. Entretanto, observa-se alterações significativas entre os espectros de excitação, na região das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante BDC^{2-} coordenado, para os materiais utilizando PEG como agente estabilizante em relação aos materiais à base de PVP.

Um olhar mais detalhado aos materiais EuBDC utilizando o agente estabilizante PEG revela que a sensibilização do Eu^{3+} agora não mais ocorre eficientemente do ligante para o metal (*Ligand-to-Metal Charge-Transfer*, LMCT). É sabido que o PEG possui absorção na região entre 200-350 nm (ZHU et al., 2019), que sobrepõe a região

do ligante BDC²⁻, e possivelmente atua como interferente na sensibilização do íon Eu³⁺. Experimentos adicionais serão realizados para comprovação desta hipótese.

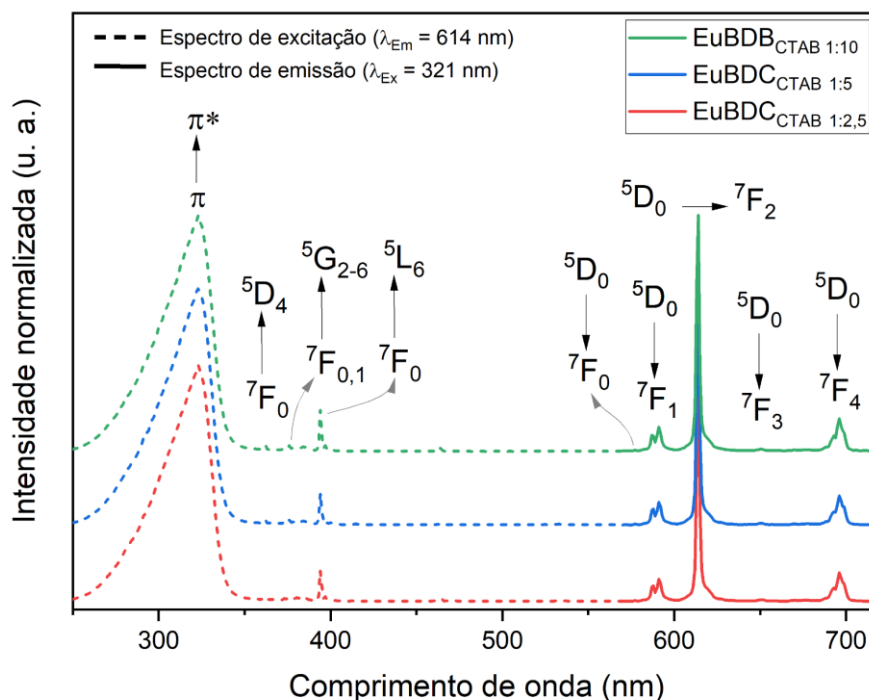
Figura 36 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614$ nm) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321$ nm) para o EuBDC_{PEG} em diferentes concentrações.



Fonte: Autor (2023).

Os espectros de excitação (Figura 37; linhas pontilhadas) e emissão (Figura 37; linhas cheias) para o EuBDC utilizando o CTAB como agente estabilizante também foram analisados. As amostras EuBDC_{CTAB1,25}, EuBDC_{CTAB2,5} e EuBDC_{CTAB5} apresentam o mesmo perfil espectral revelado em EuBDC_{PVP5}. A caracterização óptica do EuBDC_{CTAB5SU} será realizada em experimentos futuros.

Figura 37- Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o $\text{EuBDC}_{\text{CTAB}}$ em diferentes concentrações.

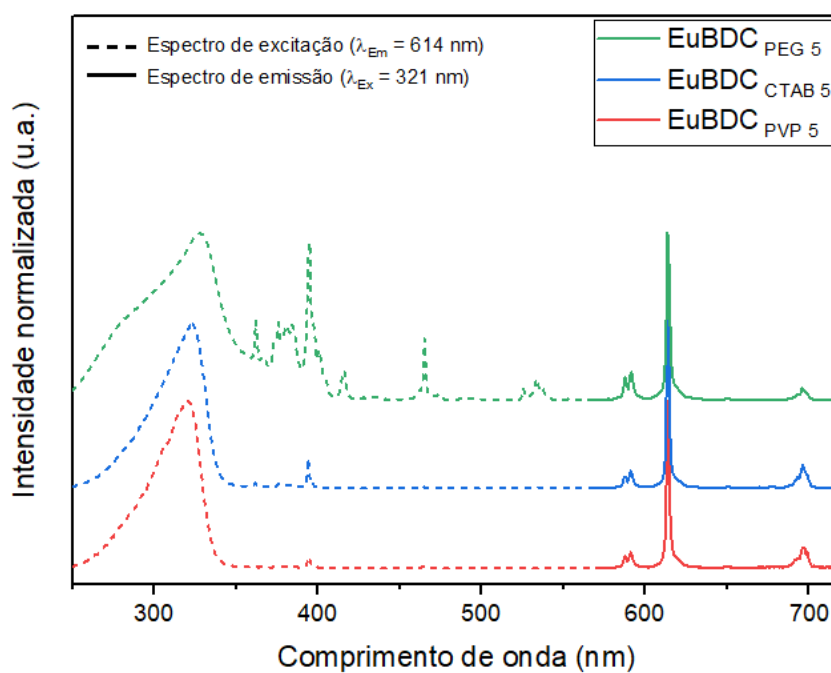


Fonte: Autor (2023).

Os espectros de excitação e emissão do $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$ foram comparados entre si e os espectros são mostrados na Figura 38.

A fim de tentar observar possíveis modificações no ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} , os valores para a razão entre as intensidades ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($R_{02/01}$) foram obtidos e comparados para todos os materiais (Tabela 7). Como esperado, os valores para $R_{02/01}$ não apresentaram diferenças significativas entre si, ou seja, a introdução dos diferentes agentes passivantes no processo de síntese não provoca alterações no ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} . Deste modo, acredita-se que os passivantes atuam apenas na modulação do crescimento das partículas mediada por interação superficial no cristal.

Figura 38 - Espectros de Excitação ($\lambda_{Em} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{Ex} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC₅ com diferentes agentes passivantes.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 7 - Valores de $R_{02/01}$ para o EuBDC com diferentes agente passivantes.

Amostra	$R_{02/01}$
EuBDC _{PVP 5}	5,3
EuBDC _{PVP 25}	5,1
EuBDC _{PVP 50}	5,1
EuBDC _{PVP 25 SU}	5,6
EuBDC _{CTAB 1,25}	5,0
EuBDC _{CTAB 2,5}	5,0
EuBDC _{CTAB 5}	5,0
EuBDC _{PEG 5}	3,3
EuBDC _{PEG 25}	3,1
EuBDC _{PEG 50}	3,3
EuBDC _{PEG 25 SU}	3,0

Fonte: Autor (2023).

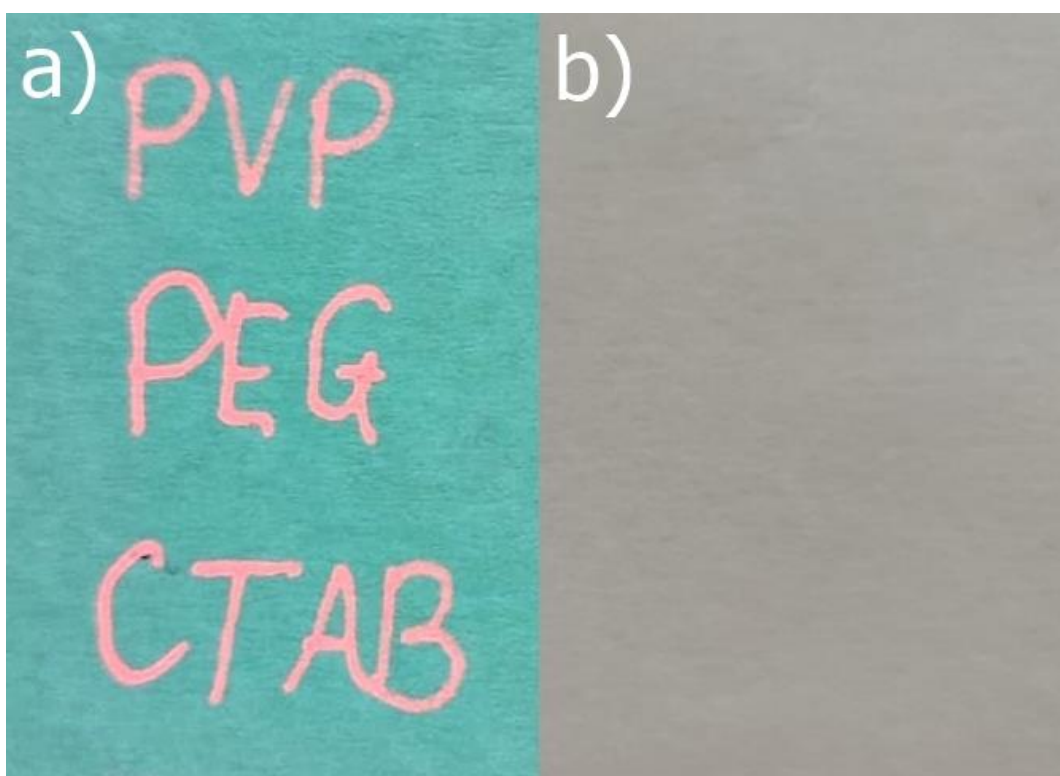
5.2. Aplicação

5.2.1. Tinta fluorescente

A escrita com a caneta carregada com a tinta de EuBDC com diferentes agentes passivantes foi testada em diversos tipos de papéis para a avaliação de sua capacidade como tinta invisível.

Inicialmente, foram realizados testes com as tintas preparadas com as amostras EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PEG5} e EuBDC_{CTAB5}, as quais foram usadas para escrever PVP, PEG e CTAB, respectivamente, no papel vergê opala. Não foi notada distinção na luminescência entre as tintas no papel quando vistas sob luz UV (Figura 39a), e mostraram-se completamente invisíveis à luz do dia (Figura 39b), mostrando que os agentes passivantes não interferem na emissão de cor vermelha do material.

Figura 39 - Escrita em papel vergê opala com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PEG5} e EuBDC_{CTAB5}, respectivamente a) sob irradiação de luz UV (254 nm) e b) sob à luz do dia.



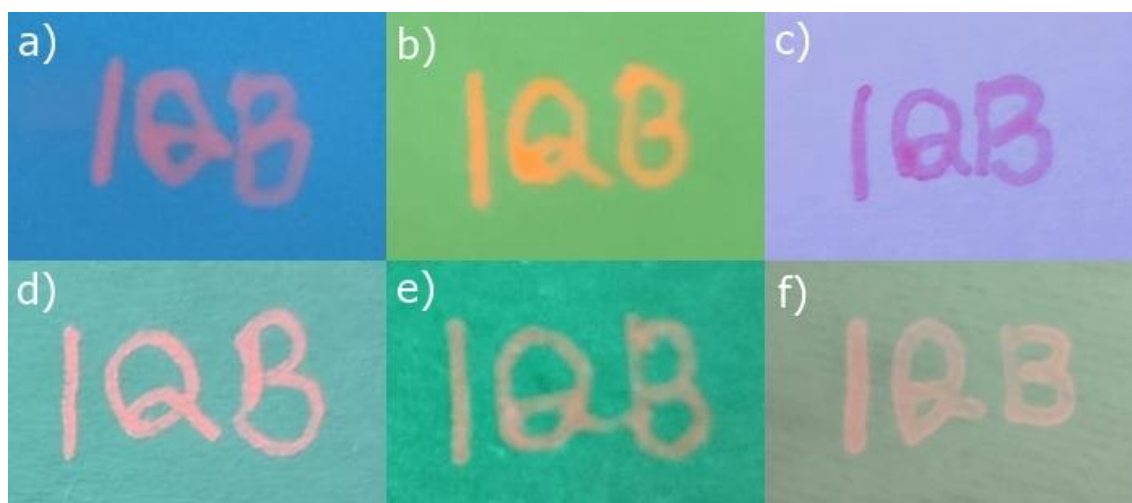
Fonte: Autor (2023).

Seis tipos de papéis foram utilizados para avaliar a capacidade da tinta de sofrer absorção e emitir no vermelho em diferentes materiais de diversas cores. A sigla do “Instituto de Química e Biotecnologia” da Universidade Federal de Alagoas

foi escrita com a caneta carregada com a tinta de $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$ diretamente nos papéis, sendo utilizados papel couché, papel de envelope amarelo, papel vergê branco, papel vergê opala, papel kraft e filme plástico transparente. As letras I, Q e B eram absolutamente invisíveis à luz do dia (Figura 37), mas exibiam letras vermelhas sob a irradiação da lâmpada UV (Figura 40).

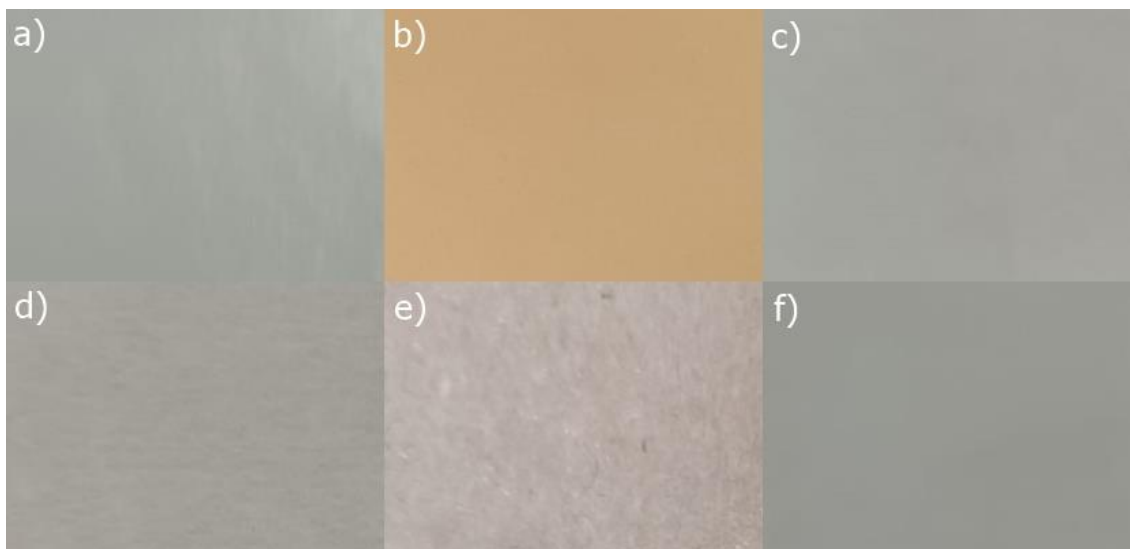
A tinta apresentou boa capacidade de ser adsorvida pelos variados tipos de papéis, exceto pelo filme plástico transparente, que não possui capacidade de adsorção, e a escrita mostrou-se satisfatoriamente legível sob luz UV em todos os papéis utilizados, porém o papel vergê opala mostrou-se ideal para o uso com a tinta de EuBDC , principalmente devido a sua cor, que não reflete a luz UV, dando destaque a luminescência do európio (Figuras 40 e 41).

Figura 40 - Sigla manuscrita do 'Instituto de Química e Biotecnologia' sob irradiação de luz UV (254 nm) escrita com a caneta de emissão de luz vermelha $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$ em a) papel couché, b) papel de envelope amarelo, c) papel vergê branco, d) papel vergê opala, e) papel kraft e f) filme plástico transparente.



Fonte: Autor (2023).

Figura 41 - Sigla manuscrita do 'Instituto de Química e Biotecnologia' sob à luz do dia escrita com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC_{PVP5} em a) papel couché, b) papel de envelope amarelo, c) papel vergê branco, d) papel vergê opala, e) papel kraft e f) filme plástico transparente.



Fonte: Autor (2023).

Também foram realizados testes de escrita em uma nota de R\$5,00 reais, onde foi possível analisar a viabilidade de seu uso em papel moeda. Na figura 42a, é possível observar a tinta de EuBDC_{PVP5} rabiscada na nota de R\$ 5,00 reais sob à luz UV, em cor vermelha, e na figura 42b, a mesma nota sob à luz do dia, em que a tinta se apresenta completamente invisível.

A tinta mostrou-se compatível com o material utilizado no papel moeda brasileiro, apresentando um potencial aplicação nesse segmento, majoritariamente como um elemento anti-falsificação.

Figura 42 - Detalhe de uma nota de 5 reais riscada com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC_{PVP5} a) sob irradiação de luz UV (254 nm) e b) sob à luz do dia.



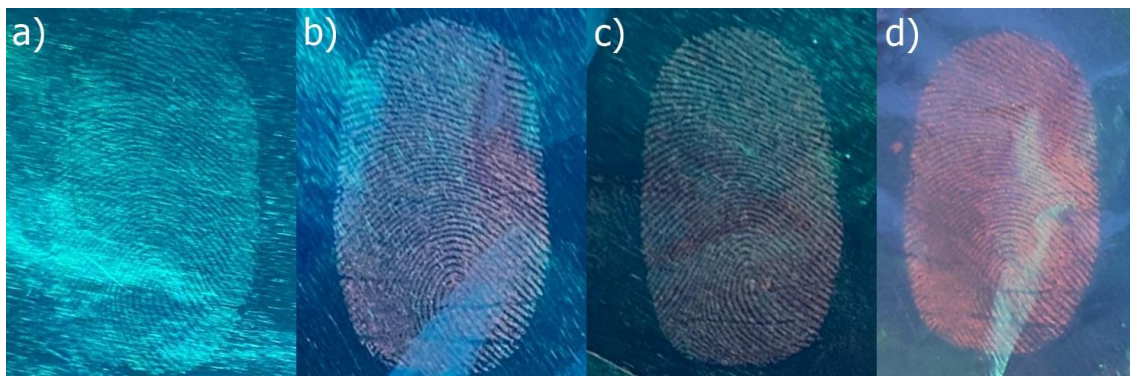
Fonte: Autor (2023).

A tinta preparada apresenta-se potencialmente útil em diversas aplicações, tais como etiquetas anti-falsificação invisíveis, podendo ainda ser aprimorada para uso em outros tipos de caneta, como esferográfica e marca texto, para uso com pincel e até na impressão com jato de tinta, sendo a viscosidade o principal fator a ser trabalhado no material.

5.2.2. Revelação de impressões digitais latentes

O pó macerado de EuBDC foi utilizado como pó fluorescente revelador de impressões digitais latentes, motivado por sua forte emissão no vermelho sob luz UV. Inicialmente foram coletadas impressões digitais em papel alumínio utilizando os materiais EuBDC_{PVP5}, EuBDC_{PEG5} e EuBDC_{CTAB5}. Os detalhes e padrões das impressões digitais latentes no alumínio não puderam ser claramente observados sob a luz do dia (figura 43a), porém tornaram-se visíveis sob luz UV de 254 nm (figura 43b-d).

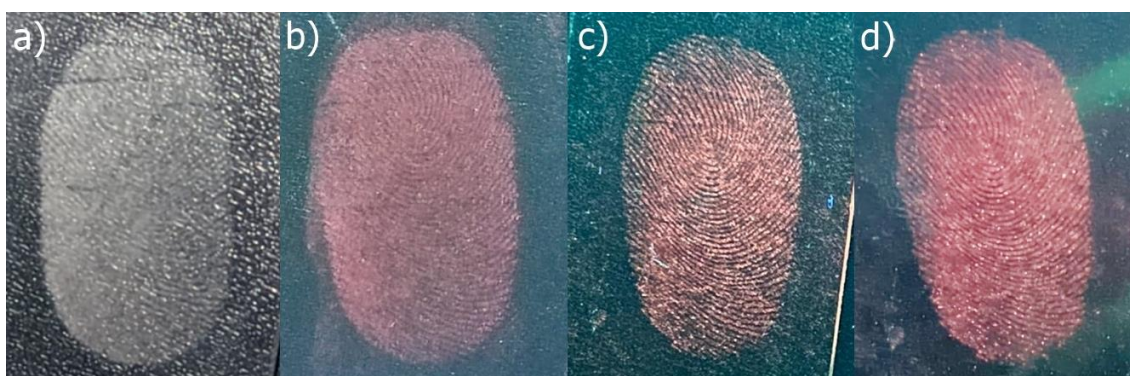
Figura 43 - Fotografias de impressões digitais coletadas em papel alumínio a) sob à luz do dia e sob luz ultravioleta (254 nm), reveladas com os pós de b) $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, c) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e d) $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$.



Fonte: Autor (2023).

Realizou-se novamente o mesmo experimento, porém agora utilizando uma superfície de vidro, no qual os materiais também apresentaram bom desempenho como pó fluorescente revelador de impressões digitais latentes, revelando claramente sob luz ultravioleta o contraste entre os detalhes da impressão digital que aderem o pó e a superfície não fluorescente, assim revelando os padrões das impressões (figura 44).

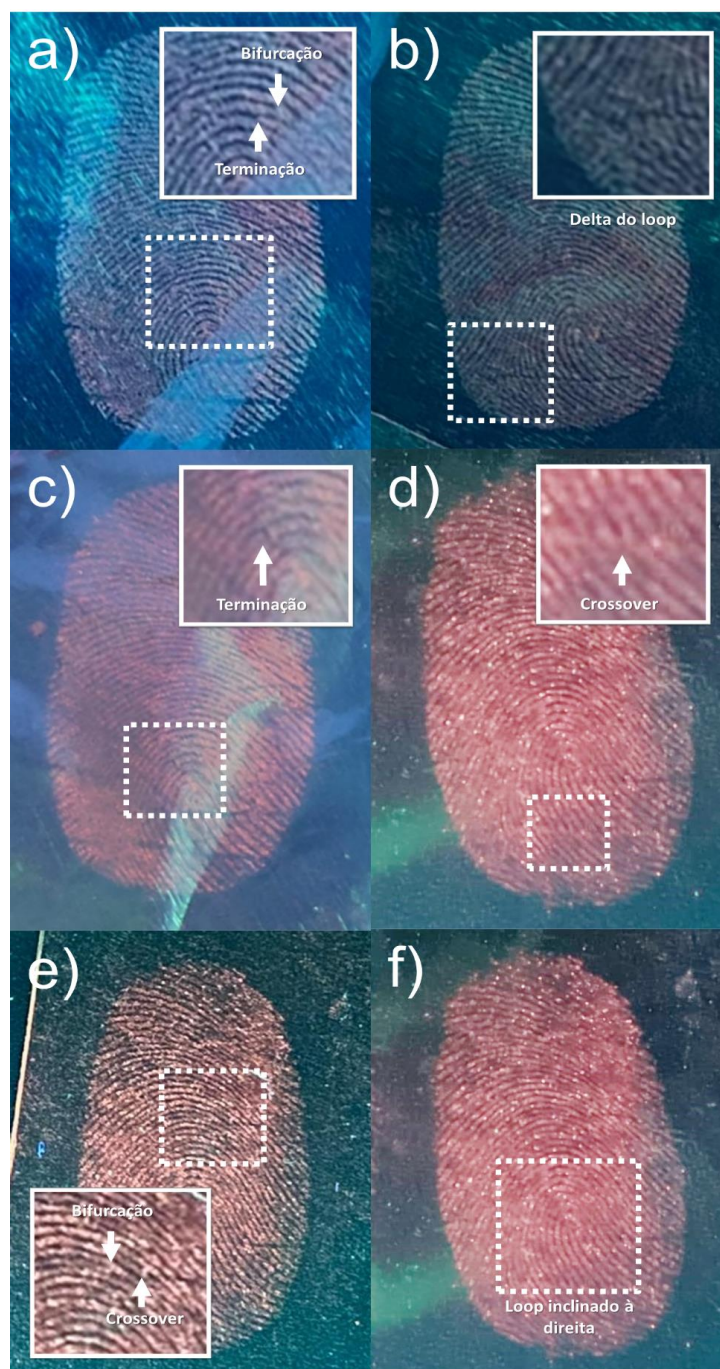
Figura 44 - Fotografias de impressões digitais coletadas em vidro a) sob à luz do dia e b) sob luz ultravioleta (254 nm), reveladas com os pós de $\text{EuBDC}_{\text{PVP5}}$, c) $\text{EuBDC}_{\text{PEG5}}$ e d) $\text{EuBDC}_{\text{CTAB5}}$.



Fonte: Autor (2023).

Alguns exemplos de subpadrões e minúcias, características individualizantes nos padrões de impressões digitais, foram identificadas nas fotografias das impressões reveladas com o pó das amostras de EuBDC em vidro e em papel alumínio. Nas figuras é possível identificar um delta de um loop inclinado a direita, bifurcações, terminações e crossovers (Figura 45).

Figura 45 - Imagens ampliadas apontando minúcias e subpadrões das impressões digitais reveladas com pó de a) EuBDC_{PVP5}, b) EuBDC_{PEG5} e c) EuBDC_{CTAB5} em papel alumínio e d) EuBDC_{PVP5}, e) EuBDC_{PEG5} e f) EuBDC_{CTAB5} em vidro.



Fonte: Autor (2023).

Por fim, o pó de EuBDC mostrou-se funcional como pó para revelação de impressões digitais latentes, revelando subpadrões e minúcias suficientes para a identificação da digital nas superfícies utilizadas.

6. CONCLUSÃO

Diante do exposto nesse trabalho, o polímero de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ foi sintetizado com sucesso através da cristalização sonoquímica à temperatura ambiente, uma via simples, rápida e de baixo custo. O emprego dos agentes passivantes, PVP, PEG e CTAB, não exibiu mudanças na luminescência ou na fase cristalina do EuBDC, porém em conjunto com o uso de diferentes concentrações, demonstrou influenciar a estabilidade térmica e a morfologia do material, onde é evidente que o aumento de suas concentrações diminuiu significativamente a temperatura necessária para decompor o EuBDC, assim como observou-se a diminuição do tamanho dos cristais com o aumento da concentração de passivante. A nanometização do $\text{EuBDC}_{\text{PVP50}}$ foi confirmada a partir das imagens obtidas via MET, as quais apresentaram nanopartículas esféricas com tamanho médio de 4,6nm.

Por fim, o EuBDC revelou-se um promissor material componente de tintas fluorescentes, mostrando-se eficiente e com alta luminescência nos diversos tipos de papéis utilizados, assim como ao ser aplicado em pós para revelação de impressões digitais latentes, onde a revelação foi bem-sucedida e foi possível a nítida identificação minúcias e subpadrões nas digitais.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas desse trabalho, são propostas a caracterização via microscopia eletrônica de transmissão das amostras passivadas com PEG e CTAB em maiores concentrações a fim de examinar o tamanho das partículas sintetizadas, a avaliação de outros agentes passivantes a serem utilizados junto ao EuBDC, almejando o aperfeiçoamento de suas propriedades. Diante disso, é possibilitada a avaliação do uso do material em nanoescala em aplicações biológicas, como liberação controlada de fármacos, nanotermometria, entre outros.

Além disso, pode-se otimizar a tinta fluorescente produzida, focando no ajuste de sua viscosidade, para uso em outros tipos de canetas e em impressão a jato de tinta, avaliar o uso do pó revelador de impressões digitais latentes em outras superfícies, sua toxicidade, assim como sua funcionalidade em impressões com diversos tipos e tempos de exposição, a fim de aprimorar ainda mais o desempenho da MOF na revelação de evidências forenses.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELHAMEED, Reda M. et al. Luminescent Nanothermometers Obtained by Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Framework MIL-68. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 10, p. 1354-1359, 2019.

AHMADI, Mahnaz et al. An investigation of affecting factors on MOF characteristics for biomedical applications: A systematic review. **Heliyon**, v. 7, n. 4, p. e06914, 2021.

ALMEIDA, Kelly. Brasil teve quase R\$ 25 milhões em notas falsas apreendidas em 2021. **R7 Brasília**, Brasília, 9 Abr. 2022. Disponível em <<https://noticias.r7.com/brasil/brasil-teve-quase-r-25-milhoes-em-notas-falsas-apreendidas-em-2021-09042022>>. Acesso em: 7 set. 2022.

AMETA, Suresh C.; AMETA, Rakshit. **THE SCIENCE OF NANOMATERIALS: Basics and Applications**. 1. ed. Palm Bay: Apple Academic Press, 2023. 400 p. ISBN 9781774910726.

ANDRES, Julien; HERSCH, Roger D.; MOSER, Jacques-Edouard; CHAUVIN, Anne-Sophie. A New Anti-Counterfeiting Feature Relying on Invisible Luminescent Full Color Images Printed with Lanthanide-Based Inks. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 24, ed. 32, p. 5029–5036, 2014.

AWWAD, Nasser S; MUBARAK, Ahmed T. **Lanthanides**. Londres: IntechOpen, 2019. 122 p. ISBN 9781789850093.

BALSAN, Jaqueline D.; ROSA, Bruno N.; PEREIRA, Claudio M. P.; SANTOS, Clarissa M. M. Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressão digital latente com chalconas. **Química Nova**, v. 42, p. 845-850, 2019.

BATTEN, Stuart R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BRANDÃO, Jandira Maria de Oliveira Bone. **Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica**. Orientador:

Wanderson Romão. 2015. 88 p. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal Do Espírito Santo, Vitória, 2015.

BUI, Thanh Quang; NGO, Hoa Thi My; TRAN, Hoa Thai. Surface-protective assistance of ultrasound in synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles and in preparation of mono-core magnetite-silica nanocomposites. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 3, p. 323-330, 2018.

BÜNZLI, Jean-Claude G.; ELISEEVA, Svetlana V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. **Chemical Science**, v. 4, n. 5, p. 1939-1949, 2013.

CAI, Xuechao et al. Nano-sized metal-organic frameworks: Synthesis and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 417, p. 213366, 2020.

CALADO, Claudia M. S. et al. Green and facile synthesis of EuBDC coordination polymer: Effects of ultrasound and stabilizing agent on morphological, structural and photophysical properties. **Optical Materials**, v. 125, p. 112107, 2022.

CARRASCO, Sergio. Metal-organic frameworks for the development of biosensors: a current overview. **Biosensors**, v. 8, n. 4, p. 92, 2018.

CASTILLO-BLAS, Celia et al. The role of defects in the properties of functional coordination polymers. In: **Advances in Inorganic Chemistry**. Academic Press, 2020. p. 73-119.

CHATEL, Gregory. Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, v. 15, p. 1-6, 2019.

CULLITY, Bernard Dennis; STOCK, Stuart R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2014. 649 p. ISBN 978-1-269-37450-7.

DALUZ, Hillary Moses. **Fundamentals of Fingerprint Analysis**. 2. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019. 353 p. ISBN 978-1-138-48745-1.

DEMAGGIO, Augustus E.; LOTT, John A.; GERRAUGHTY, ROBERT J. Isolation of Alkaloids using Ultrasonic Energy. **Nature**, v. 199, n. 4900, p. 1292-1293, 1963.

FARIAS, Robson Fernandes de. **Introdução à Química Forense**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2017. 160 p. ISBN 978-85-7670-279-5.

GONZÁLEZ, Marina et al. Methodologies applied to fingerprint analysis. **Journal of Forensic Sciences**, v. 65, n. 4, p. 1040-1048, 2020.

HARSHEY, Abhimanyu; DAS, Tanurup; SRIVASTAVA, Ankit. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, v. 154, p. 104597, 2020.

HOMAYOONNIA, S.; ZEINALI, S. Design and fabrication of capacitive nanosensor based on MOF nanoparticles as sensing layer for VOCs detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 776-786, 2016.

JAYANTHI, S. Amala et al. The influence of PEG 20,000 concentration on the size control and magnetic properties of functionalized bio-compatible magnetic nanoparticles. **Der Pharma Chemica**, v. 5, n. 1, p. 90-102, 2013.

JO, Young-Moo et al. MOF-Based Chemiresistive Gas Sensors: Toward New Functionalities. **Advanced Materials**, p. 2206842, 2022.

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 285, p. 11–23, 2015.

KOCZKUR, Kallum M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton transactions**, v. 44, n. 41, p. 17883-17905, 2015.

LI, Y. et al. PVP-assisted synthesis of monodisperse UiO-66 crystals with tunable sizes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 82, p. 68–71, 2017.

LU, Hongda et al. Modular and integrated systems for nanoparticle and microparticle synthesis—a review. **Biosensors**, v. 10, n. 11, p. 165, 2020.

LUZ, Leonis Lourenço da. **Impressos e Bio-híbridos Luminescentes Baseados em Ln-MOFs**. Orientador: Severino Alves Júnior. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2018.

MESTRINER, Eloá Rodrigues et al. **O que é MOF? E o que essas três letras representam para a anti-falsificação?** Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2021.

MORET, Sébastien et al. Metal-organic frameworks for fingerprint detection—A feasibility study. **Forensic science international**, v. 291, p. 83-93, 2018.

MUTANEN, Jarkko; JAASKELAINEN, Timo; PARKKINEN, Jussi PS. Luminescent Security Properties of Banknotes. In: **IS AND TS PICS CONFERENCE**. SOCIETY FOR IMAGING SCIENCE & TECHNOLOGY, 2003. p. 421-424.

NASCIMENTO FILHO, J. P. V.; PEDRINI, H. **Detecção e Correspondência de Minúcias em Impressões Digitais**. 2019.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à espectroscopia**: Tradução da 5a. edição norte-americana. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 734 p. ISBN 978-85-221-2339-1.

PELLEGRINO, Francesco et al. Polyethylene glycol as shape and size controller for the hydrothermal synthesis of SrTiO₃ cubes and polyhedra. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1892, 2020.

PFENNIG, Brian W. **Principles of Inorganic Chemistry**. 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2022. ISBN 9781119650324.

POKHREL, Nimesh; VABBINA, Phani Kiran; PALA, Nezh. Sonochemistry: science and engineering. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 29, p. 104-128, 2016.

QIU, Ling Guang et al. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. **Chemical Communications**, n. 31, p. 3642–3644, 2008.

REEDIJK, Jan; POEPELMEIER, Kenneth. **Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-08-096529-1.

REINEKE, T. M. et al. From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1651–1657, 1999.

RICHARDS, William T.; LOOMIS, Alfred L. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, n. 12, p. 3086-3100, 1927.

RODGERS, Glen E. **Química inorgânica descritiva, de coordenação e de estado sólido**: Tradução da 3ª edição norte-americana. 3. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 648 p. ISBN 978-85-221-2679-8.

SARACI, Felix et al. Rare-earth metal–organic frameworks: from structure to applications. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 22, p. 7949-7977, 2020.

SCHIEL, María A. et al. Use of ultrasound in the synthesis of heterocycles of medicinal interest. In: **Green synthetic approaches for biologically relevant heterocycles**. Elsevier, 2015. p. 571-601.

STOCK, Nobert; BISWAS, Shyam. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. **Chemical Reviews**, Kiel, v. 112, ed. 2, p. 933–969, 2011.

SUN, Yujia et al. Metal–organic framework nanocarriers for drug delivery in biomedical applications. **Nano-Micro Letters**, v. 12, p. 1-29, 2020.

SUSLICK, Kenneth S. Sonochemistry. **Science**, Washington, v. 246, ed. 4949, p. 1439-1445, 23 mar. 1990.

TAN, Hongliang et al. Surfactant-mediated morphology and fluorescent properties of amino acids-based lanthanide coordination polymers. **RSC advances**, v. 5, n. 84, p. 68781-68787, 2015.

TOMIC, E. A. Thermal Stability of Coordination Polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, p. 3745–3752, 1965

VILELA, Sérgio M.F. et al. Multifunctional micro- and nanosized metal-organic frameworks assembled from bisphosphonates and lanthanides. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 17, p. 3311–3327, 2014.

WANG, Bingqing et al. Nanoparticles@nanoscale metal-organic framework composites as highly efficient heterogeneous catalysts for size-and shape-selective reactions. **Nano Research**, v. 10, p. 3826-3835, 2017.

WANG, Meng et al. Fluorescent nanomaterials for the development of latent fingerprints in forensic sciences. **Advanced functional materials**, v. 27, n. 14, p. 1606243, 2017.

WANG, Shunzhi et al. Metal–organic framework nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1800202, 2018.

WANG, Yong-Mei et al. Anticounterfeiting quick response code with emission color of invisible metal–organic frameworks as encoding information. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 26, p. 22445-22452, 2018.

WEB OF SCIENCE. **Web of Science**, 2023. Base de Dados. Disponível em: <https://www-webofscience.ez9.periodicos.capes.gov.br/wos/scielo/basic-search>. Acesso em: 25 abr. 2023.

WIWASUKU, Theanchai et al. Multifunctional fluorescent Eu-MOF probe for tetracycline antibiotics and dihydrogen phosphate sensing and visualizing latent fingerprints. **RSC advances**, v. 13, n. 15, p. 10384-10396, 2023.

WU, Qiong et al. Mechanical properties of nanomaterials: A review. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, p. 259-273, 2020.

XU, Hangxun; ZEIGER, Brad W.; SUSLICK, Kenneth S. Sonochemical synthesis of nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2555-2567, 2013.

YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, 1995.

ZHANG, Qiangsheng et al. Multifunctional Ln–MOF luminescent probe for efficient sensing of Fe³⁺, Ce³⁺, and acetone. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 28, p. 23976-23986, 2018.

ZHANG, Tao et al. Highly robust {Ln₄}-organic frameworks (Ln= Ho, Yb) for excellent catalytic performance on cycloaddition reaction of epoxides with CO₂ and Knoevenagel condensation. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 24, p. 14916-14925, 2021.

ZHAO, Shu-Na et al. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 572, 2018.

ZHOU, Cong et al. Simple synthesis of dual-emission CsPbBr₃@ EuBTC composite for latent fingerprints and optical anti-counterfeiting applications. **Materials Today Communications**, v. 33, p. 104493, 2022.

ZHU, Suhong et al. Preparation and characterization of PEG/surface-modified layered double hydroxides as a new shape-stabilized phase change material. **RSC advances**, v. 9, n. 41, p. 23435-23443, 2019.