



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA-CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS

LEANDRO ARAÚJO DE AZEVEDO

DESIGN DE NOVAS TINTAS E DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM
APLICAÇÕES FORENSES: biocompatíveis, multiestímulos,
luminescentes, reversíveis e instantâneos

Recife
2019

LEANDRO ARAÚJO DE AZEVEDO

***DESIGN DE NOVAS TINTAS E DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM
APLICAÇÕES FORENSES: biocompatíveis, multiestímulos,
luminescentes, reversíveis e instantâneos***

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito final para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: materiais não metálicos.

Orientador: Profº. Dr. Severino Alves Junior

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

A994d Azevedo, Leandro Araújo de
 Design de novas tintas e dispositivos híbridos com aplicações forenses: biocompatíveis, multiestímulos, luminescentes, reversíveis e instantâneos / Leandro Araújo de Azevedo. – 2019. 132 f.: il. fig., tab.

 Orientador: Severino Alves Júnior
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
 Inclui referências e apêndices.

 1. Materiais híbridos luminescentes. 2. Lantanídeos. 3. Impressão Drop-on-Demand. 4. Segurança. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-83

LEANDRO ARAÚJO DE AZEVEDO

**DESIGN DE NOVAS TINTAS E DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM
APLICAÇÕES FORENSES:** biocompatíveis, multiestímulos, luminescentes,
reversíveis e instantâneos.

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência de Materiais da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Ciência de Materiais.

.

Aprovada em: 20/09/2019.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Externa)
Universidad de Alcalá

Profª. Drª. Maria Fernanda Pimentel Avelar (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família, nas pessoas de minha mãe Neuza Rosa de Araújo Azevedo e do meu pai Antônio Bernardo de Azevedo (*in memoria*) e dos meus irmãos, pela paciência e pela força nessa jornada. Se hoje sou uma pessoa realizada é porque não estive sozinho nesta longa caminhada.

Aos meus grandes amigos que proporcionaram dias felizes e também de muito aprendizado na ciência e sobre tudo na vida: Fausthon Fred, José Souto, Marcela Albino, Thaynan Juvencia, Edilson Silva, Macarrão (Rodolfo Clementino), Rodrigo Viana, Cintya Barbosa, Audrey Nunes, Luana Morgana, Gerson Castro, Jefferson Lopes, Nathi Rios e Raquel Milani. Ao longo de todo meu percurso eu tive o privilégio de estar perto de vocês, os meus melhores.

Aos colegas de laboratório que sempre contei: Leonis, Dhiego Maradona, Cícero Leonel e Yuri.

Ao meu orientador professor Dr. Severino Alves Júnior, com quem tanto aprendi com suas ideias inovadoras, agradeço ao apoio intelectual, pela disponibilidade das estruturas, e sua relevância na liberdade no desenvolvimento das ideias de importância para o trabalho, por fim, pelas oportunidades oferecidas no meu crescimento científico.

Aos meus colaboradores Dr. Arturo Gamonal Institutr for Advanced Studies de Madrid, Me. Rosely Santos de Queiroz do DQF, Dr^a Carolina Santos Silva do LAC-DEQ, Dr. Leonis Lourenço da Luz do DQF, prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira do DQF, prof^a. Dr^a Jamylle Nunes de Souza Ferro e prof. Dr. Emiliano de Oliveira Barreto da UFAL pelas contribuições científicas na elaboração deste trabalho.

Ao programa Ciências Forense – Edital 25/2014 do processo de número 88882.160527/2017-01, pela concessão da bolsa CAPES que recebi durante os quatro anos do doutorado.

Agradeço a polícia civil de Pernambuco pelas análises de Raman ressonante.

Ao técnico do departamento de física, Sérgio, pela disponibilidade em fazer as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela análise de pososimetria e a central analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) pelo banho de ouro nas amostras para realização do MEV.

Agradeço a equipe do EREM Apolônio Sales, no Ibura de Baixo, pelo apoio e palavras de incentivo.

Fico grato ao laboratório de combustíveis (LAC) do departamento de engenharia química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pelas análises de infravermelho.

Agradeço ao grupo do facebook “Bolsista CAPES” pelos momentos de descontração.

Ao PGMTr e ao DQF e a UFPE pelas estruturas fornecidas.

RESUMO

Muitos esforços têm sido feitos na busca por dispositivos de segurança que atendam aos requisitos desejáveis como de fácil obtenção e aplicação, que não apresentem toxicidades e que sejam de detecção fácil e rápida. Frente aos desafios, este trabalho reporta a síntese de novos materiais híbridos para confecções de tintas e dispositivos de segurança impressos pelo método *DoD* (*Drop-on-Demand*) com atuador piezoelétrico para aplicações forenses com *design* que atendam tais requisitos. Os materiais híbridos foram obtidos suportando complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) em nanoesferas de sílica do tipo MCM48 e as tintas foram elaboradas usando suspensões destes híbridos em solução de etanol/etileno glicol, posteriormente impressos em substrato polimérico para confecções dos dispositivos de segurança. Essa nova tecnologia desenvolvida, apresenta uma forma simples e segura de armazenar informações com diferentes níveis de segurança usando materiais biocompatíveis. Essas informações podem ser reveladas e suprimidas a partir de estímulos externos: adição de um reagente específico (estímulo químico) seguido da exposição à radiação UV (estímulo físico) para revelar o material e tratamento térmico (estímulo físico) para suprimir a luminescência. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, porosimetria, fotoluminescência e viabilidade celular. Os espectros de infravermelhos apresentaram os estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos carboxila nos materiais contendo o íon Eu^{3+} e os perfis de TGA mostraram maiores estabilidades para os híbridos com íon, sugerindo interações dos ligantes com o európio. A fotoluminescência confirmou essa interação com perfis espectrais dos cátions Eu^{3+} , atribuídas às transições 4f-4f. As tintas apresentaram comportamentos satisfatórios, sem presença de gotas satélites, frente ao método *DoD*, bem como os dispositivos confeccionados exibiram resultados animadores com aos estímulos externos. A cinética da luminescência confirmou a reversibilidades dos dispositivos frente ao estímulo de calor. Todas essas características tornam os materiais bastante atrativos para o desenvolvimento de novas tecnologias de dispositivos de segurança, principalmente porque podem ser de difícil falsificar, visto que apresentam respostas reversíveis a múltiplos estímulos externos.

Palavras-chave: Materiais híbridos luminescentes. Lantanídeos. Impressão *Drop-on-Demand* (*DoD*). Segurança.

ABSTRACT

Several efforts have been made to find safety devices with desirable requirements such as easy obtention and applicability, non-toxic, easily and quickly detection. Considering it, this work reports the synthesis of new hybrid materials for paints and safety devices printed by the DoD (Drop-on-Demand) method with piezoelectric actuator for forensic applications, designed to satisfy the requirements above-mentioned. Hybrid materials were obtained supporting trivalent europium ions (Eu^{3+}) complexes supported on MCM48 silica nanospheres and inks were formulated using suspensions of these hybrids in ethanol/ethylene glycol solution, and then printed on a polymeric substrate for the fabrication of the safety. This new developed technology provides a simple and secure way to store information with several levels of security with biocompatible materials. This information can be revealed and suppressed with external stimuli: addition of a specific reagent (chemical stimulus) followed by exposure to UV radiation (physical stimulus) to reveal material and heat treatment (physical stimulus) to suppress luminescence. The materials were characterized by powder X-ray diffraction, infrared absorption spectroscopy, thermogravimetry, scanning electron microscopy, porosimetry, photoluminescence and cell viability. The FTIR spectra showed symmetrical and asymmetric stretching for groups carboxyl group in materials containing Eu^{3+} ions and TGA profiles showed higher stability for hybrids with europium cations, suggesting ligand-ion interactions. Photoluminescence confirmed this interaction with Eu^{3+} spectral profiles attributed to 4f-4f transitions. Inks presented satisfactory, without the presence of satellite drops, behaviors compared to the DoD method, and safety devices developed showed encouraging results in the external stimuli. Luminescence kinetics confirmed the reversibility of the devices to heat stimuli. All of these features make materials extremely attractive for the development of new safety device technologies, mainly because they may be difficult to counterfeit, due to their reversible responses to multiple external stimuli.

Keywords: Luminescent hybrid materials. Lanthanides. Drop-on-Demand (DoD) Printing. Security.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Elementos de codificação de segurança impresso (a), rosáceas (b), textos impressos em microletras (c), tinta invisível (d), dispositivos ópticos variáveis como holografias (e) e processos de impressão como calcografia (f).	23
Figura 2 -	Espectros de emissão das tintas com MOF com íon európio (A) e térbio (B); tintas depositadas sobre folhas PET transparentes; (C) e tintas LnMOF depositadas em substratos de papel sob irradiação de luz UV (D).	24
Figura 3 -	Ilustração esquemática da codificação de informações impressas em papel com a tinta de nanopartícula.	25
Figura 4 -	Fotografia de codificação e decodificação do PTZ-HCl depositado no papel de filtro.	26
Figura 5 -	Estrutura molecular dos complexos fosforescentes de irídio.	27
Figura 6 -	Fotografia dos dispositivos de gravação de dados regraváveis construído com base na luminescência frente aos estímulos: (A) mecânicocrômica e (B) vaporcrômica; (C) tensão elétrica: (1) espectros de emissão antes do estímulo e (2) depois do estímulo.	28
Figura 7 -	Representação do comportamento das funções de distribuição radial para os elétrons 4f, 5d, 6s do íon Ln^{3+} .	29
Figura 8 -	Diagrama ilustrativo do desdobramento do termo ^{2S+1}L dos níveis de energia Ln^{3+} frente a perturbação do campo ligante.	31
Figura 9 -	Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante.	33
Figura 10 -	Ilustração do efeito antena nos complexos de íon lantanídeo.	33
Figura 11 -	Esquemas simplificados para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln(III) pelo efeito antena.	34
Figura 12 -	(a) Fórmula estrutural do ácido trimésico (BTC) e (b) estrutura do ácido quelidâmico (DAMIC).	36

Figura 13 -	Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de alguns íons lantanídeos trivalentes, bem como a posição dos estados tripletos de algumas β -dicetonas.	36
Figura 14 -	Classificação química dos materiais mesoporosos.	37
Figura 15	Estruturas das sílicas mesoporas MCM-41, MCM-48 e MCM-50.	38
Figura 16 -	Difração de raio X do MCM48.	39
Figura 17 -	Ilustração 3D do MCM-48 Superfície girioide.	40
Figura18 -	Algumas aplicações da sílica mesoporosa.	40
Figura 19 -	Complexo de fanantrolina e europium (III) ligados covalentemente à matriz mesoporosa MCM-41.	41
Figura 20 -	Complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ligado covalentemente ligado a Matriz SBA-15 mesoporosa.	42
Figura 21 -	(A) Espectro de excitação dos materiais híbridos Sil1N-EDTAEu- H_2O e Sil1N-EDTAEu- β -dicetona (β -dicetona: 2- tenoiltrifruo (tta); dibenzoilmetano (dbm); benzoilacetona (bzac); acetilcetona (acac), análise realizada a 77K monitorando na emissão em 613 nm do íon európio. (B) Espectos de emissão para o Sil1N-EDTAEu- H_2O e Sil1N-EDTAEu- β -dicetona (β -dicetona: tta, dbm, bzac e acac), registrados excitando no ligante e S_0-S_1 em 350 nm.	43
Figura 22 -	Esquema de códigos de barras de lantanídeos luminescentes. Íons de lantanídeos (esferas verdes: Tb^{3+} ; esferas vermelhas: Eu^{3+} ; bolas de laranja: Sm^{3+}) são inseridos na estrutura orgânica (1), exibindo várias cores e com revestimento posterior de sílica (2).	44
Figura 23 -	Exemplificação do mecanismo de jateamento por meio de atuador térmico (Figura a) e atuador piezoelétrico (Figura b).	46
Figura 24 -	Parâmetros para otimização do método inkjet.	47
Figura 25 -	Fluxograma das etapas da síntese do MCM48.	51
Figura 26 -	Esquema da metodologia de obtenção do MCM48-BTC.	52
Figura 27 -	Esquema da metodologia de obtenção do MCM48-DAMIC.	53
Figura 28 -	A) Impressora <i>Dimatix Materials Printer 2800</i> (DMP 2800, <i>Fujifilm Inc.</i>); B) (1) cartuchos descartáveis (DMC-11610); (2) bandeja de impressão com o substrato fixo sob vácuo.	57

Figura 29 -	Híbridos A) MCM48-EuBTC e B) MCM48-EuDAMIC em 5, 10, 20, 30 e 40 camadas sobre o substrato BOPP.	58
Figura 30 -	Dispositivo híbrido com multiestímulo de segurança (DHMS) confeccionados a partir da impressão das tintas contendo os híbridos MCM48-EuBTC (dispositivo BSTR) e MCM48-EuDAMIC (dispositivo UFPE).	59
Figura 31 -	(A) Caneta marcador Montana® Mtn Marker com ponta de 8 mm para imersão do BTFA (reagente revelador). (B) Adição do BTFA (agente revelador) com a caneta marcador no dispositivo.	59
Figura 32 -	Mecanismo de formação do MCM48.	63
Figura 33 -	Difração de raio-X DRX do MCM48.	64
Figura 34 -	Espectro de infravermelho do MCM48.	65
Figura 35 -	Micrografia eletrônica de varredura e distribuições do tamanho das partículas do MCM48.	65
Figura 36 -	Curva termogravimétrica do MCM48 em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.	66
Figura 37 -	Mecanismo de reação do APTES e o TESPIC-DAMIC frente ao MCM48.	67
Figura 38 -	Espectro de infravermelho dos compostos APTES, MCM48 e MCM48-APTES.	68
Figura 39 -	Curva termogravimétrica do MCM48-APTES em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30 a 800°C na razão de 10°C/min.	69
Figura 40 -	Etapas da reação de obtenção do híbrido MCM48-BTC.	69
Figura 41 -	Espectro de infravermelho dos compostos MCM48-APTES, BTC e MCM48-BTC.	70
Figura 42 -	Curva termogravimétrica do BTC e do MCM48-BTC em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min	71
Figura 43 -	Etapas de reação de obtenção do híbrido MCM48-DAMIC.	72
Figura 44 -	Espectro de infravermelho dos compostos DAMIC, MCM48-TESPIC e MCM48-DAMIC.	73
Figura 45 -	Curva termogravimétrica do DAMIC e do MCM48-DAMIC em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.	74
Figura 46 -	Tipos de isotermas.	75

Figura 47 -	Isoterma da sorção do nitrogênio dos compostos MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC.	76
Figura 48 -	Ilustrações dos híbridos dos materiais MCM48-EuBTC (figura (A)) e MCM48-EuDAMIC (figura (B)).	79
Figura 49 -	Espectros de infravermelho dos compostos MCM48, APTES, MCM48-APTES, BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC.	79
Figura 50 -	Curva termogravimétrica do do BTC, MCM48, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.	80
Figura 51 -	Espectros de infravermelho dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC.	81
Figura 52 -	Curva termogravimétrica do DAMIC, MCM48, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC em atmosfera de nitrogênio (N ₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min	82
Figura 53 -	Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) e distribuições das partículas do MCM48, MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC.	83
Figura 54 -	Difração de raio-x (DRX) dos compostos: MCM48, MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC.	84
Figura 55 -	Espectros de excitação dos compostos BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 384 nm, 472 nm e 614 nm, respectivamente.	86
Figura 56 -	Espectros de excitação dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 384 nm, 470 nm e 615 nm, respectivamente.	86
Figura 57 -	Espectros de emissão dos compostos BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, excitados em: 337 nm, 384 nm e 295 nm, respectivamente.	87
Figura 58 -	Espectros de emissão dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 388 nm, 322 nm e 308 nm, respectivamente.	88
Figura 59 -	Ilustração dos híbridos (A) MCM48-Eu(btfa) _x BTC e (B) MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC após a adição do BTFA .	89

Figura 60 -	Espectros de excitação obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: BTFA, MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa) _x BTC, MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC.	90
Figura 61 -	Espectros de emissão obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: BTFA, MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa) _x BTC, MCM48-Eu(btfa) _x BTC ,MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC.	91
Figura 62 -	Efeito do (A) controle, (B) MCM48, (C) BTC, (D) BTFA, (E) DAMIC, (F) MCM48-APTES, (G) MCM48-BTC, (H) MCM48-EuBTC, (I) MCM48-DAMIC, (J) MCM48-EuDAMIC, (L) MCM48-Eu(btfa) _x BTC e (M) MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC na viabilidade celular em células da linhagem 3T3 por 24 horas. A linha de cor branca representa o grupo controle tratado com DMEM. O veículo do grupo representa o tratamento com etanol a 0,001%. Os dados foram expressos como % de células viáveis em comparação ao grupo controle. One-way ANOVA seguido pelo pós-teste de Newman-Keuls, ** p < 0,01 e *** p < 0,001 (controle vs. tratamento).	93
Figura 63 -	Imagem obtida pela ferramenta <i>Fiducial Camera</i> , da tinta sendo ejetado para baixo de uma cabeça de impressão do DoD.	94
Figura 64 -	Tintas com as dispersões dos híbridos MCM48-EuBTC nas proporções (A) 91:9, (B) 93:7, (C) 95:5 e (D) 97:3 de etanol/etileno glicol.	95
Figura 65 -	Tintas com as dispersões dos híbridos MCM48-DAMIC nas proporções (A) 91:9, (B) 93:7, (C) 95:5 e (D) 97:3 de etanol/etileno glicol.	95
Figura 66 -	Híbridos A) MCM48-EuBTC e B) MCM48-EuDAMIC impressos em 5, 10, 20, 30 e 40 camadas sobre o substrato BOPP com imersão do BTFA.	96
Figura 67 -	Imagens da impressora e da impressão da tinta no filme plástico adesivo transparente de polipropireno biorientado (BOPP) obtendo o dispositivo de segurança impresso. (Fonte da imagem da impressora: www.fujifilmusa.com)	97

Figura 68 -	Adição do BTFA (agente revelador) com a caneta marcador no dispositivo.	97
Figura 69 -	(A) micrografia de varredura do DHMS 1 ;(B) MEV do DHMS 1; (C) Amplificação do MEV do DHMS 1; D) Amplificação DHMS 2; E) MEV do DHMS 2 e (F) Fotografia do DHMS 2.	98
Figura 70 -	Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorando a emissão em 615 nm nos materiais: MCM48-EuBTC; MCM48-Eu(btfa) _x BTC; BOPP;DHSM 1 e DHSM-btfa 1.	100
Figura 71 -	Espectros de emissão através da excitação em diferentes comprimentos de onda nos materiais: MCM48-EuBTC λ_{Ex} = 296 nm; MCM48-Eu(btfa) _x BTC λ_{Ex} = 308 nm; BOPP λ_{Ex} = 296 nm; DHMS 1 λ_{Ex} = 296 nm; DHMS-btfa 1 λ_{Ex} = 296 nm; DHMS 1 λ_{Ex} = 343 nm e DHMS-btfa 1 λ_{Ex} = 335 nm.	100
Figura 72 -	Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorando a emissão em 615 nm nos materiais: MCM48-EuDAMIC; MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC; BOPP, DHMS 2 e DHMS-btfa) 2.	101
Figura 73 -	Espectros de emissão centrado na excitação em diferentes comprimentos de dos materiais: MCM48-EuDAMIC λ_{Ex} = 308 nm; MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC λ_{Ex} = 350 nm; BOPP λ_{Ex} = 286 nm; DHMS 2 λ_{Ex} = 286 nm; DHMS-btfa 2 λ_{Ex} = 286 nm; DHMS-btfa 2, λ_{Ex} = 343 nm e ; DHMS-btfa 2, λ_{Ex} = 335 nm.	101
Figura 74 -	Experimento cinético da luminescência (A) DHMS-btfa 1 e (B) DHMS-btfa 2. O dispositivo com o DHMS-btfa 1 foi excitado em 296 nm e o DHMS-btfa 2 em 286 nm. Em ambos a emissão foi centrada em 615 nm, a cada intervalo de 20 s foi realizada a exposição do calor a partir do soprador térmico à temperatura de ~70 °C por ~2s.	104
Figura 75 -	(A) emissão do DHMS-btfa 1 antes dos ciclos da exposição ao calor; Emissão do HHMS 1 após os ciclos de exposição ao calor; Emissão do DHMS-btfa 1 após a nova adição do btfa no dispositivo. (B) Emissão do DHMS-btfa 2 antes dos ciclos da exposição ao calor; Emissão do HHMS 2 após os ciclos de	104

exposição ao calor; Emissão do DHMS-btfa 2 após a nova adição do btfa no dispositivo.

- Figura 76 -** Esquema dos níveis de segurança do dispositivo frente aos estímulos externos: Imersão do ligante BTFA com a caneta marcador; (2) Luminescência do dispositivo frente ao UV após a imersão do ligante; (2) *Quenching* da luminescência a partir da exposição do soprador térmico $\sim 70^{\circ}\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$. 105
- Figura 77 -** Fotografia do comportamento do dispositivo frente ao estímulo de calor a partir do soprador térmico evidenciando o *quenching* e o regresso da luminescência de forma gradativa a partir do resfriamento dos dispositivos a temperatura ambiente. 106
- Figura 78 -** (A) Imagens RGB do material HDMS 1 com lente de aumento 4x; (B) Perfil espectral respectivo, no qual, o vermelho apresenta o espectro de substrato BOPP, e o azul o espectro do HDMS. 107
- Figura 79 -** (A) Imagens RGB do material HDMS 1 com lente de aumento 50x; (B) Perfil espectral respectivo do material impresso. 107
- Figura 80 -** (A) Imagens RGB do material HDMS 2 com lente de aumento 4x; (B) Perfil espectral respectivo, no qual, o vermelho apresenta o espectro do substrato BOPP, e o azul o espectro do HDMS 2. 108
- Figura 81 -** (A) Imagens RGB do material HDMS 2 com lente de aumento 50x; (B) Perfil espectral respectivo do material impresso. 108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Quantidades em mmol de íon európio usados nas reações para obtenção dos complexos dos híbridos com o lantanídeo.	54
Tabela 2 -	Parâmetro de imprimibilidade variando as misturas de Etanol/Etileno glicol.	55
Tabela 3 -	Parâmetros utilizados nos cartuchos da impressão e limpeza para os compostos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC	57
Tabela 4 -	Parâmetros para algoritmos de controle.	57
Tabela 5 -	Volume de poros e área de superfície dos compostos MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC	76
Tabela 6 -	Rendimento da complexação do íon európio nas amostras.	78
Tabela 7 -	Tempo de vida à temperatura ambiente dos híbridos: MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa) _x BTC, MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC .	92
Tabela 8 -	Tempo de vida à temperatura ambiente dos dispositivos: DHMS 1, DHMS-btfa 1, DHMS 2 e DHMS-btfa 2.	102

LISTA DE SIGLAS

APTES	3-(aminopropil) trimetoxisilane
BET	Brunauer, Emmett e Teller – equação para o cálculo da área superficial.
BTC	Ácido trimésico
BJH	Barret, Joinet e Halenda – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona
DAMIC	Ácido quelidâmico
DHMS	Dispositivo híbrido multiestímulo de segurança
DLMC	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DoD	<i>Drop-on-Demand</i>
DRX	Difração de Raios X
Eu ³⁺	Íon európio trivalente
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier
Ln	Íon lantanídeo
MCM48	Sílica mesoporosa Mobil Composition of Mater (MCM) N° 48.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal-organic framework</i> (rede metal-orgânica)
OLED	Diodos Orgânicos Emissores de Luz
S ₁	Estado singleto excitado
S ₀	Estado fundamental
T ₁	Estado tripleto excitado
TESPIC	3-(Trietoxissilil)propilisocianato
TEOS	Tetraetilortosolicato
TGA	Termogravimetria
UV-VIS	Ultravioleta visível
λ	Lambda
Θ	Ângulo entre os planos de espalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	FORENSE	21
2.1.1	Elementos de segurança usados em codificação de documentos	21
2.2	MATERIAIS LUMINESCENTES EMPREGADOS EM SEGURANÇA	23
2.3	CONCEITOS GERAIS SOBRE LANTANÍDEOS	29
2.3.1	Teoria do campo ligante	30
2.3.2	Transferência de energia do ligante para o Ln^{3+} (efeito antena)	33
2.3.3	Ligantes carboxilatos aromáticos (ácido trimésico (BTC) e ácido quelidâmico (DAMIC) contendo íon lantanídeo	35
2.4	SÍLICA MESOPOROSA	37
2.4.1	Materiais híbridos luminescentes contendo sílica mesoporosa	41
2.5	MÉTODO <i>DROP-ON-DEMAND</i> (DOD) DE IMPRESSÃO	45
3	OBJETIVOS	48
3.1	OBJETIVO GERAL	48
3.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	48
4	METODOLOGIA	49
4.1	REAGENTES	49
4.2	METODOLOGIA DO <i>DESIGN</i> DOS HÍBRIDOS	50
4.2.1	Etapa 1: Síntese do MCM48	50
4.2.2	Etapa 2: funcionalização do MCM48 com o agente silano aminopropil 3-(triétoxisilano) (APTES) (MCM48-APTES)	51
4.2.3	Etapa 3: Obtenção do híbrido MCM48-BTC	51
4.2.4	Etapa 4: Obtenção do híbrido MCM48-DAMIC	52
4.2.5	Etapa 5: Obtenção dos novos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC	53
4.2.6	Etapa 6: Titulações complexométrica do íon európio nos sobrenadantes dos híbridos	53
4.2.7	Etapa 7: Viabilidade celular	54

4.3	<i>DESIGN DO DISPOSITIVO HÍBRIDO COM MULTISTÍMULO DE SEGURANÇA (DHMS)</i>	55
4.3.1	Etapa 1: Preparações das tintas	55
4.3.1.1	Parâmetros de imprimibilidade das misturas etanol/etileno glicol	55
4.3.2	Etapa 2: Confeção dos dispositivos	56
4.3.3	Etapa 3: preparação do agente revelador	59
4.3.4	Etapa 4: Avaliação cinética da reversibilidade dos híbridos impressos	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO	60
4.4.1	Análise termogravimétrica-TGA	60
4.4.2	Difração de raios-X de pó	60
4.4.3	Espectroscopia de infravermelho transformada em Fourier (FTIR)	60
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.4.5	Analizador de área superficial e tamanho de poros	61
4.4.6	Espectroscopia de fotoluminescência	61
4.4.7	Espectroscopia de Raman ressonante.	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	PARTE I: <i>DESIGN</i> DOS HÍBRIDOS	62
5.2	MECANISMO DE FORMAÇÃO DA NANO ESFERA MCM48	62
5.2.1	Caracterizações das nanoesferas de sílica do tipo MCM48	63
5.3	MECANISMO DA ADIÇÃO DO APTES OU TESPIC-DAMIC NA SUPERFÍCIE DO MCM48	65
5.3.1	Caracterizações do APTES e do MCM48-APTES	66
5.4	MECANISMO DE OBTENÇÃO DO HÍBRIDO MCM48-BTC	69
5.4.1	Caracterizações do BTC e do híbrido MCM48-BTC	70
5.5	MECANISMO DE OBTENÇÃO DO HÍBRIDO MCM48-DAMIC	71
5.5.1	Caracterizações do TESPIC, DAMIC e do híbrido MCM48-DAMIC	72
5.6	ANÁLISES DE POROSIOMETRIA DOS COMPOSTOS MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC E MCM48-DAMIC	74
5.7	CARACTERIZAÇÕES DOS HÍBRIDOS MCM48-EuBTC E MCM48-EuDAMIC	77

5.7.1	Rendimento do íon európio nas amostras MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC, a partir das titulações complexiométrica nos sobrenadantes	77
5.8	ANÁLISES DA FOTOLUMINESCÊNCIA	84
5.8.1	Fotoluminescência dos híbridos (MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC)	85
5.8.2	Fotoluminescência dos híbridos com imersão do agente complexante BTFA (MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC)	88
5.8.3	Tempo de vida dos híbridos	91
5.9	ANÁLISES DA VIABILIDADE CELULAR	92
5.10	PARTE II: DESIGN DO DISPOSITIVO HÍBRIDO COM MULTIESTÍMULO DE SEGURANÇA (DHMS)	94
5.11	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS DISPOSITIVOS	98
5.12	ANALISE DA LUMINESCÊNCIA DOS DISPOSITIVOS	98
5.13	AVALIAÇÃO DO ESTUDO CINÉTICO DA LUMINESCÊNCIA E DA REVERSIBILIDADE DOS DISPOSITIVOS	103
5.14	ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE	106
6	CONCLUSÕES	109
7	PERSPECTIVAS	110
	REFERÊNCIAS	111
	APÊNDICE A- METODOLOGIA DO FLUIDO IMPRIMÍVEL	121
	APÊNDICE B - SÍNTESE DO NITRATO DE EURÓPIO TRIVALENTE Eu (III)	126
	APÊNDICE C- IMAGEM DOS HÍBRIDOS COM LANTANÍDEO	127
	APÊNDICE D - ILUSTRAÇÃO DA REVERSATILIDADE DO HÍBRIDO FRENTE AOS ESTÍLUMOS DE UV E CALOR	128
	APÊNDICE E - FOTOGRAFIA DA REVERSATILIDADE DO DISPOSITIVO HÍBRIDO COM MULTIESTÍMULO DE SEGURANÇA DHMS 1 (BSTR) E DHMS 2 (UFPE)	129
	APÊNDICE F - TGA DO BTFA	130
	APÊNDICE G - PUBLICAÇÕES	131

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a segurança de informações e o rastreio de documentos gera interesse considerável no desenvolvimento de dispositivos e materiais com propriedades que permitem aprimoramento de tecnologia anti-fraude. Atualmente, buscam-se compostos com características específicas em resposta a determinados estímulos externos, sejam eles de natureza física ou química, tais como: infiltração de solvente (ZHONG et al., 2018); umidade (HUANG et al., 2010; TIAN et al., 2008 e XU et al., 2013); absorção de gás (ou vapor) (ZHONG et al., 2018; SUN et al., 2014; LI et al., 2017) e DOU.C. et al., 2011); pH (WHANG et al., 2012; MUTAI; SATOU; ARAKI, 2005; LIU; AI; LU, 2011 e DOU et al., 2011); temperatura (MUTAI; SATOU; ARAKI, 2005); irradiação de luz UV e laser (LIU; AI; LU, 2011); campo magnético (GE et al., 2007); tensão mecânica e espécies iônicas (DONG; LAM; TANG, 2015 e CHI et al., 2012).

É desejável que esses dispositivos de segurança apresentem propriedades como: síntese fácil, baixo custo, bons rendimentos de síntese, baixa toxicidade, resposta rápida, mensurabilidade, reprodutibilidade, ecológicos e, principalmente, difícil falsificação (ANDRES, J. et al., 2014). Além dessas características, os elementos de segurança devem ser de fácil manuseio e detectáveis por meio de técnicas distintas de inspeção, de modo que diversos níveis de segurança permitam que diferentes informações sejam acessadas, dependendo da complexidade dos equipamentos empregados na análise. Equipamentos simples e portáteis, como lâmpadas de ultravioleta (UV), de infravermelho (IV) e *lasers* de baixa potência, podem ser empregados para revelar informações que não são visíveis em um documento a olho nu, sob luz branca. Técnicas mais sofisticadas que requer instrumentação mais avançada, como a espectroscopia Raman, Fotoluminescência, Infravermelho, Imagens Hiperespectrais no infravermelho, entre outros, podem ser alternativas para acessar outras informações, não disponíveis com os equipamentos mais simples (PEREIRA, 2017 e WANG et al., 2017).

Esforços consideráveis têm sido feitos na busca por técnicas de codificação com as características apresentadas anteriormente. Muitos dos compostos já propostos apresentam limitações frente às aplicações desejadas por serem tóxicos (como

Quantum Dots CdS, CdSe, CdTe) (PAWAN KUMARA, 2014), instáveis (como corantes luminescentes) ou ainda porque suas propriedades já são conhecidas por falsificadores (MERUGA et al., 2014).

Esses problemas podem ser resolvidos com o emprego de materiais híbridos baseados em sílica mesoporosa com complexos de lantanídeo, ligados covalentemente em sua superfície. Além das sílicas apresentarem baixa toxicidade em concentrações baixas (KERATOCYTES et al., 2018; MURUGADOSS et al., 2017), a parte metal-orgânica do híbrido (complexo) apresenta moléculas de água coordenadas ao íon Ln^{3+} , que funcionam como supressores da luminescência do íon, fazendo com que não seja possível sua observação a olho nu. Com a adição de um agente complexante como o 4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA), ocorre a substituição da água de coordenação, e a luminescência pode então ser observada a olho nu, mediante exposição do material à radiação UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{nm}$) (CAO et al., 2009; LI; YAN; YANG, 2008 e SYAMCHAND; SONY, 2015). Nesse sentido, este trabalho propôs preparar dois sistemas baseados em sílica. O primeiro consiste na funcionalização das nanoesferas de sílica mesoporosa do tipo MCM48 com agente quelante contendo apenas grupos carboxilatos (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico). O segundo, na funcionalização com um agente quelante contendo grupos carboxilatos e piridinico (ácido quelidâmico). Com esses híbridos foram confeccionados as tintas de impressão e os impressos em substratos poliméricos, produzindo o dispositivo de segurança.

As impressões de padrões com esses híbridos foram realizadas em uma impressora de materiais do tipo *DoD* (*Drop-on-Demand*), na qual a tinta é acionada por atuador piezoelétricos. Esse método apresenta vantagem porque a velocidade de ejeção/deposição da gota é controlada, e a impressão pode ser feita em temperatura ambiente, garantido a integridade da amostra. Além dessas vantagens o método proporciona flexibilidade e adaptabilidade do processo, garantindo alta precisão e reprodutibilidade dos padrões impressos (MARTIN; HOATH; HUTCHINGS, 2008).

Nesse contexto, os *designs* desses materiais devem atender aos requisitos desejáveis para aplicação forense, como fácies obtenções, aplicações, não toxicidades, além de terem detecções fácies e rápidas (ANDRES, J. et al., 2014). Essas características tornam o material atraente para o desenvolvimento de tecnologias e dispositivos, como selos de segurança para documentos, principalmente por ser de difícil falsificação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FORENSE

2.1.1 Elementos de segurança usados em codificação de documentos

Cada vez mais os documentos falsificados apresentam características semelhantes aos originais, o que os tornam muito difíceis de serem distinguidos mesmo com o auxílio de instrumentos. A semelhança com o original está relacionada aos avanços na tecnologia em dispositivos de captura de imagem, softwares e equipamentos para cópia, impressão e processamento de imagens (DE ALMEIDA et al., 2013). A falsificação é um problema que traz grandes prejuízos à economia mundial. O relatório feito em 2016 pela Organização de Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OCDE) concluiu que as falsificações foram responsáveis por cerca de US\$ 461 bilhões de prejuízo nas economias globais (OECD/EUIPO, 2016). Frente a esse desafio, as pesquisas vêm propondo novos artifícios de segurança mais eficientes. Atualmente os itens de segurança mais utilizados para identificação/proteção de falsificação são: papéis de segurança, imagens latentes, marcas d'água, tiras magnéticas, técnicas de impressão especiais, hologramas e áreas com respostas à luz de Infravermelho (IV) ou Ultravioleta (UV), bem como técnicas analíticas capazes de realizar análises rápidas e automáticas (BRANDÃO, 2015).

Um dispositivo de segurança eficiente deve apresentar propriedades duradouras, assim como síntese fácil, ser econômico e com altos rendimentos, que sejam ecológicos e, principalmente, difíceis de falsificar. Também se faz necessário que os elementos de segurança devam ser de fácil manuseio, detectáveis, com inspeção visual e tátil (marca d'água e impressão de alto relevo) ou por meio de equipamentos simples e portatéis, como lâmpada UV, IV e lentes de aumento. Caso haja suspeitas remanescentes, uma análise mais rigorosa se faz necessária, e esta será realizada por instrumentação mais complexa com o uso de análises não destrutivas, como Raman e Fotoluminescência (PEREIRA, 2017 e LIMA, 2013).

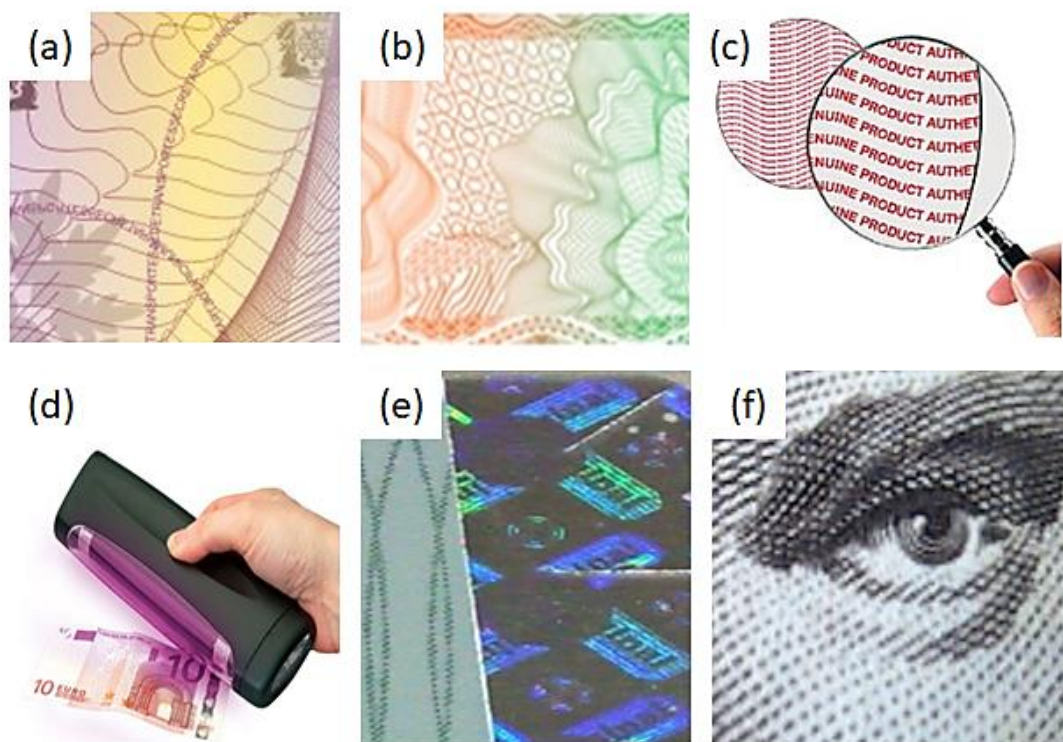
De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ABNT NBR 15368:2006), os elementos de segurança apresentam três níveis: o primeiro nível exige apenas análise visual e tátil, como é o caso da marca d'água e impressão de alto

relevo; o segundo nível é aquele que requer treinamento para identificar, porém, faz uso de equipamento simples, como luz ultravioleta, lentes de aumento, etc. e os materiais como fibras luminescentes e microimpressão são os que apresentam esse nível. Por fim, o terceiro nível requer treinamentos mais específicos, porque, para ter acesso a esse nível, são necessários equipamentos de laboratórios como Raman, fotoluminescência, infravermelho, exemplo dos marcadores contendo íons lantanídeos.

Em relação ao dispositivo de segurança impresso, a norma brasileira NBR 15368 define que é “aquele que incorpora elementos específicos que permitam identificar a autenticidade do impresso, inibindo as tentativas de fraude”. Os elementos de segurança mais usados na impressão estão representados na Figura 1, que são: desenhos de fundo numismático (a); rosáceas (b); textos impressos em microletras (c); tinta invisível (d); dispositivos ópticos variáveis como holografias (e); e processos de impressão como calcografia (f); entre outros. (DE ALMEIDA et al., 2013 ; BRANDÃO, 2015; D’ALMEIDA, 2015 e MERUGA et al., 2014)

Mesmo com os sistemas de segurança, ainda são vários os desafios encontrados contra fraudes, os quais destacamos: variedades, singularidades e valores econômicos dos documentos, manutenção e integridade dos documentos e as crescentes sofisticções nas falsificações. Frente aos desafios, há uma necessidade de metodologias rápidas que sejam objetivas, de fácil manuseio e, sobretudo, não destrutivas, a fim de dificultar a falsificação dos documentos.

Figura 1 - Elementos de codificação de segurança impresso: numismático (a); rosáceas (b); textos impressos em microletras (c); tinta invisível (d); dispositivos ópticos variáveis, como holografias (e); e processos de impressão como calcografia (f).



Fonte: O autor (2016).

2.2 MATERIAIS LUMINESCENTES EMPREGADOS EM SEGURANÇA

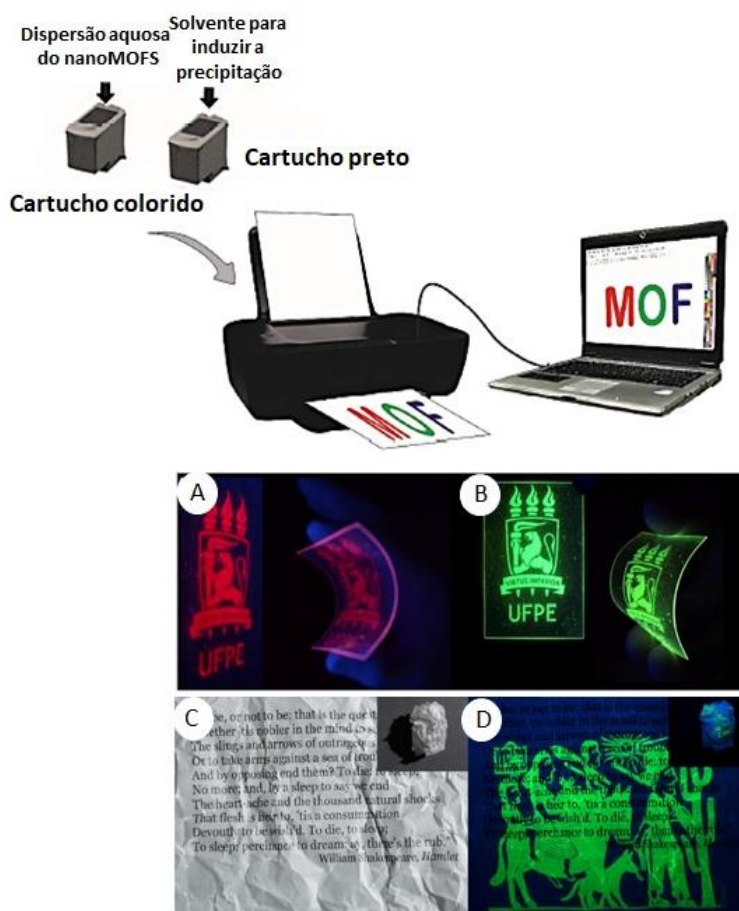
O uso de materiais luminescentes em tintas é bastante comum e também promissores do ponto de vista da segurança, esses materiais apresentam saídas ópticas em resposta a estímulos externos, características de segurança que são difíceis de imitar, tornando-os adequados para a próxima geração de impressão de segurança. Esses materiais chamam a atenção porque uma vez impressos em documentos não podem ser reproduzidos por métodos fotográficos, xerográficos ou de outra forma de reprodução comuns em falsificações. Além disso, são fáceis de ser reconhecidos a partir do documento original (RENESE, 2004 e HOU et al., 2015).

Os materiais luminescentes chamam a atenção porque apresenta características próprias, como sensibilidade na emissão quando há exposição à luz com comprimento de onda específico. Sendo assim, suas aplicações apresentam excelente confiabilidade no que diz respeito, por exemplo, à confiança na segurança de documentos. Além do mais,

pode ser oportuno em outras aplicações como gravação óptica de dados, e proteção de dados para segurança de diversos fins (KISHIMURA et al., 2005 ; SUN et al., 2014 e ZHU et al., 2014). Nesse context, destacamos alguns trabalhos que foram desenvolvidos com propriedades luminescentes com potenciais para aplicações forenses.

O estudo realizado por Da Luz e colaboradores (2015), sugeriram inserir como codificação de documento uma MOF's (*Metal-Organic Frameworks*) com íon lantanídeo, denominada de $\text{Ln}_2(\text{Mell}).6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e ligante Mell = ácido melítico. Nessa proposta os autores obtiveram uma tinta com essas MOF's, objetivando impressões codificadas com as propriedades ópticas desses íons lantanídeos. Os impressos foram realizados em uma impressora convencional não modificada *Inkjet Canon Pixma MP495* (Canon Inc. Japão) em substratos flexíveis de Polietileno Tereftalato (PET) transparente da marca 3M e folhas de papel (Figura 2).

Figura 2 - Espectros de emissão das tintas com MOF com íon európio (A) e térbio (B); tintas depositadas sobre folhas PET transparentes; (C) e tintas LnMOF depositadas em substratos de papel sob irradiação de luz UV (D).

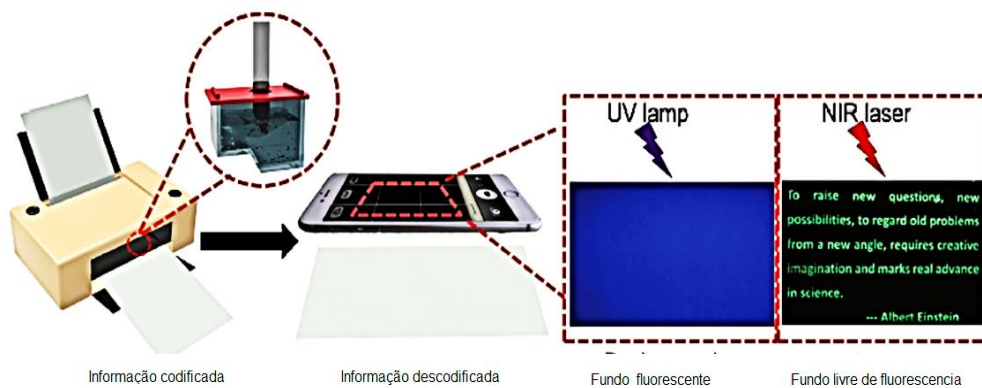


Fonte: Adaptado de Da Luz e colaboradores (2015).

Frente aos resultados, o grupo conseguiu obter um material de baixo custo impresso em substratos flexíveis. Nessa perspectiva, os pesquisadores abriram possibilidades para desenvolver plataformas multifuncionais miniaturizadas baseadas em Ln-MOF em aplicações tecnológicas, como dispositivos ópticos, prova de autenticidade para documentos oficiais (aplicações forenses), detecção, etc. (Figura 2) (DA LUZ et al., 2015).

Ainda nesse contexto, Qinqin Ma e colaboradores (2017) também imprimiram materiais em substratos de papel com impressora convencional, semelhante a usada no trabalho de Da Luz e colaboradores (2015), como mostrada na Figura 2. A equipe usou a nanopartícula de β -NaYF₄:Yb,Ho como tinta de segurança (Figura 3). O sistema sintetizado pelos pesquisadores apresentou propriedade de *up-conversion* que de acordo com eles, é um mecanismo fácil de executar. O trabalho teve por objetivo revelar as informações no papel, a partir da conversão ascendente de energia entre 808 e 980 nm, o que de acordo com os pesquisadores, isto torna o material bastante difícil de reproduzir (MA et al., 2017).

Figura 3 - Ilustração esquemática da codificação de informações impressas em papel com a tinta de nanopartícula.



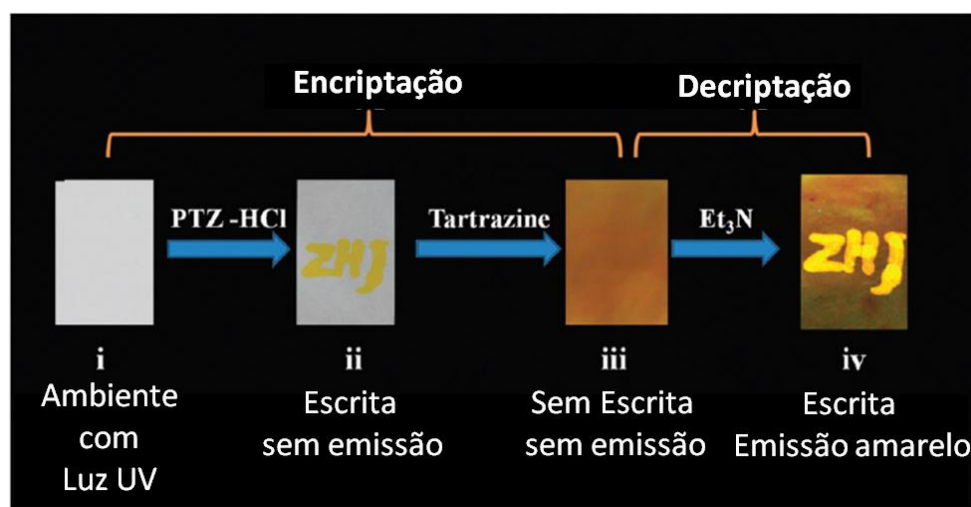
Fonte: Adaptado de MA e colaboradores (2017).

Na Figura 4 apresenta-se um dispositivo em que são exibidas propriedades de segurança com características de encriptação e deciptação. O dispositivo foi confeccionado por Xiaolin Zhu e colaboradores (2014), para a elaboração do trabalho, a equipe sintetizou um complexo de difluoreto de boro, que o chamam de PTZ, objetivando

aplicações de segurança criptografadas (codificação e decodificação de dados) por meio da protonação e desprotonação do PTZ associado com o ácido clorídrico (PTZ-HCl).

O mecanismo de criptografia do material se deu por meio da protonação do PTZ com o HCl, formando o PTZ-HCl, complexo de coloração amarela. Posteriormente o PTZ-HCl foi depositado no papel de filtro e seco, em seguida imerso por 20 segundos em tartrazina, corante bastante utilizado na indústria alimentícia: essa etapa teve como objetivo esconder o PTZ-HCl no papel. Depois o material foi exposto a vapor de trietilamina ($C_6H_{15}N$) por 10 minutos e seco à temperatura ambiente. Por fim, o papel foi posicionado frente à radiação UV ($\lambda = 365\text{ nm}$), revelando a luminescência na região do amarelo atribuído ao complexo PTZ-HCl, que estava “escondido” pela tartrazina no papel filtro (Figura 4) (ZHU et al., 2014).

Figura 4 - Fotografia de codificação e decodificação do PTZ-HCl depositado no papel de filtro.

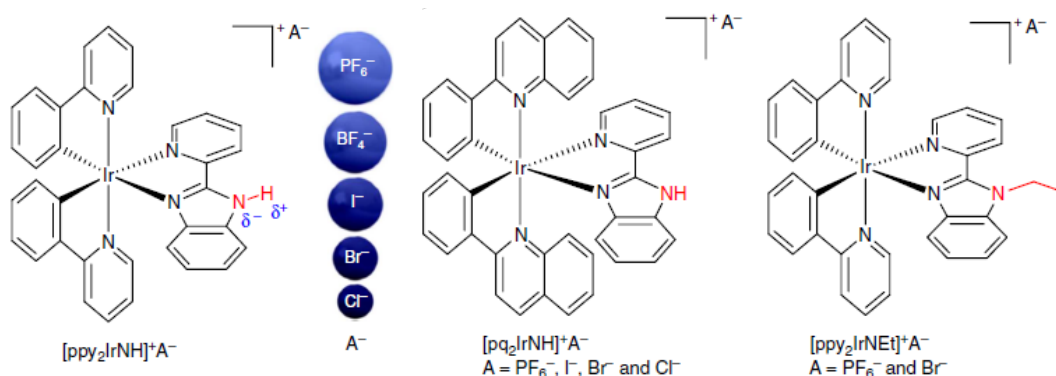


Fonte: Adaptado de ZHU e colaboradores (2014).

A pesquisa realizada por Huibin Sun e colegas (2014) também chamou a atenção pelo *design* do dispositivo de segurança com três estímulos externos: mecânico, vapor e elétrico. Esse dispositivo foi confeccionado a partir da síntese do ligante 2-(2-piridil)benzimidazol com íon irídio (III). Foram obtidos três complexos fosforescente em que apresentam o cátion de irídio (III) como íon central (Figura 5). O que diferencia esses complexos é a fração de N-H presente no ligante utilizado. Os complexos exibem contra-

íons com diferentes ânions, incluindo hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, iodeto, brometo e cloreto.

Figura 5 - Estrutura molecular dos complexos fosforescentes de irídio.

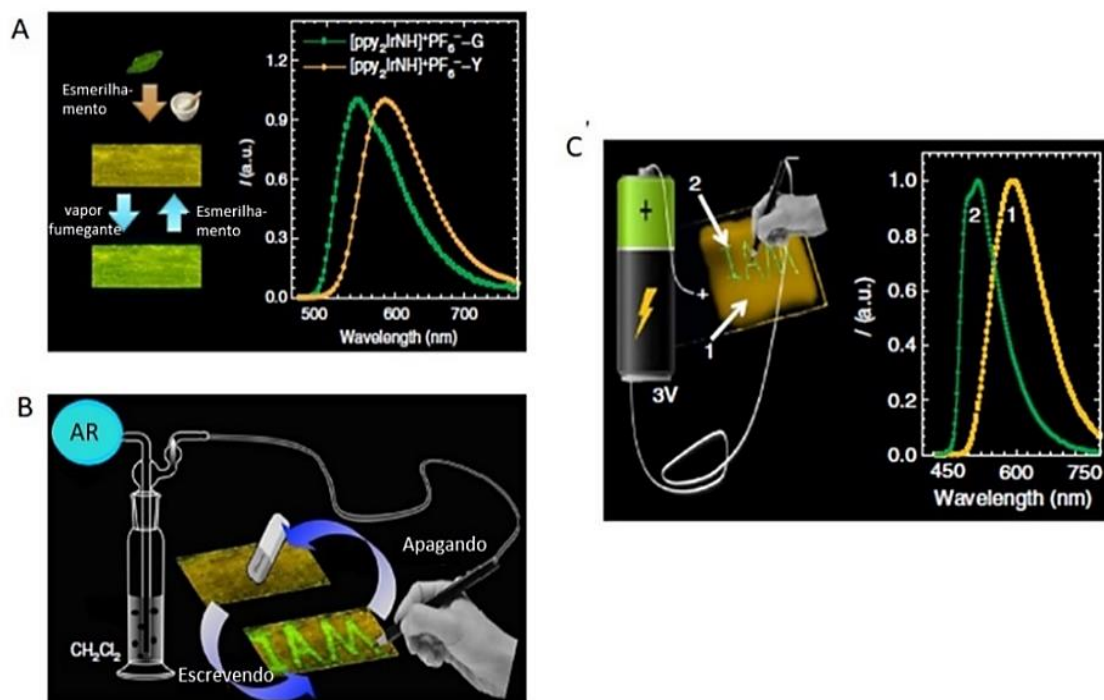


Fonte: Sun e colaboradores (2014).

Esses contra-íons aniônicos causam uma variação nas cores de emissão devido à sensibilização promovida pelos estímulos externos como força mecânica, vapor de solvente e elétrico. Com o estímulo mecânico, os pesquisadores observaram uma mudança nas cores de emissão, saindo da região do verde e indo para a região do vermelho (Figura 6A). Essa mudança de coloração pode ser reversível com o uso do vapor de diclorometano (CH_2Cl_2) (Figura 6B). O complexo apresentou também mudança de coloração frente ao estímulo elétrico (Figura 6C), comportamento de variação de cor semelhante ao apresentado no estímulo mecânico. Essas mudanças de coloração resultam em estímulos denominados de mecanicocrômica, vaporcromica e eletrocromica respectivamente (SUN et al., 2014).

Diante desses estímulos, os pesquisadores sugeriram inserir o complexo como tinta de gravação de dados e aplicar em segurança. Com isso, foram propostos dois possíveis modos de revelar as informações codificadas: a primeira proposta fez uso da associação dos estímulos mecânico e de vapor, nesse caso o vapor de CH_2Cl_2 funcionou como a "caneta", e a moagem mecânica como "borracha" para dados gravados em um substrato de papel (Figuras 6 A e B). Na segunda proposta usou-se um eletrodo de agulha como base elétrica, em que foi revelada a informação no substrato a partir da mudança na coloração apresentada pelo complexo frente a esse estímulo (Figura 6 C) (SUN et al., 2014).

Figura 6 - Fotografia dos dispositivos de gravação de dados regraváveis construído com base na luminescência frente aos estímulos: (A) mecânicocrômica e (B) vaporocrômica; (C) tensão elétrica: (1) espectros de emissão antes do estímulo e (2) depois do estímulo.



Fonte: Adaptado de SUN e colaboradores (2014).

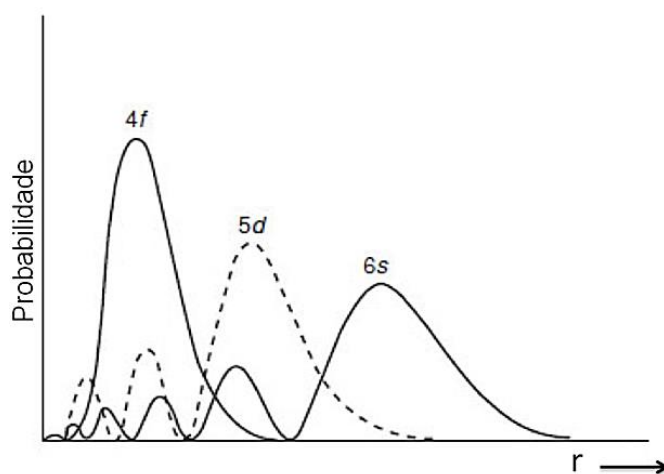
Com os trabalhos destacados foi possível discorrer sobre algumas características de materiais com propriedades luminescentes, como agentes de segurança, que apresentam características luminescentes após a exposição de um ou mais estímulos externos específicos. São inúmeras as vantagens do uso de materiais com essas propriedades, por exemplo, podem ser facilmente aplicados de forma econômica para diferentes superfícies, além de serem difíceis de falsificar (MA et al., 2017; SONG et al., 2016; KIM; NYK; PRASAD, 2009; SUN et al., 2017; WANG et al., 2017; JIANG et al., 2016; LEE et al., 2014; WANG; ČÉPE; ZBOŘIL, 2016; YAN et al., 2017 e LIU et al., 2017; THIRUMALAI et al., 2015 e HOU et al., 2015).

2.3 CONCEITOS GERAIS SOBRE LANTANÍDEOS

Devido as suas propriedades luminescentes os lantanídeos contribuírem de forma significativa em tecnologias consolidadas e emergentes, os mesmos vêm ganhando bastante atenção pela comunidade científica já há algumas décadas. Pode-se citar aplicações nas indústrias petroquímicas, metalúrgicas e automobilísticas como também de forma mais específicas as células a combustíveis no estado sólido, supercondutores, dispositivos eletroluminescentes, na química forense, marcadores biológicos e em carreadores de fármacos (SYAMCHAND; SONY, 2015 e RONDA, 2007).

Em definições gerais, lantanídeos são os elementos da tabela periódica que possuem configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ($1 \leq n \leq 14$), e são caracterizados pelo preenchimento ao longo da série do orbital $4f^n$. Nos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), os elétrons do orbital $4f$ são blindados pelos elétrons nas subcamadas $5s$ e $5p$ (Figura 7) e portanto sofrem pouca influência do ambiente químico (ABRAMS; HOLLOWAY, 2004; MARTINS; ISOLANI, 2005 e RONDA, 2007). Essa blindagem confere aos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) propriedades específicas de luminescência, mais particularmente bandas estreitas de emissão e longos tempos de vidas dos estados excitados, quando comparadas às bandas largas de absorção $d-d$ dos metais de transição (BINNEMANS, 2009, 2015 ; OLIVEIRA, 2012 e COTTON, 2006).

Figura 7 - Representação do comportamento das funções de distribuição radial para os elétrons $4f$, $5d$, $6s$ do íon Ln^{3+} .



Fonte: Cotton (2006)

Os Ln^{+3} apresentam número de coordenação (6 a 12), os mais comuns são 7, 8 e 9. Isso porque esses íons apresentam raios iônicos grandes, o que aumenta a esfera de coordenação e possibilita a interação com um número maior de ligantes (TEOTONIO, 2004). Esses íons são considerados ácidos duros segundo a definição de Pearson (PEARSON, 1953), logo, em complexos as interações desses íons ocorrem com ligantes que sejam bases duras, formando ligações com alto caráter iônico (PIRES, 2016).

Alguns compostos contendo lantanídeos apresentam luminescência no ultravioleta e no visível como: (Tb^{3+} : 545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$; Dy^{3+} : 673 nm, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$), e que apresentam linhas estreitas correspondentes às transições 4f-4f do íon central. Esses íons trivalentes ligados a ligantes orgânicos, podem apresentar alta eficiência quântica de luz, estes são chamados de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) (MARQUES, 2014).

O európio no seu estado trivalente (Eu^{3+}) tem propriedades interessantes para aplicações variáveis, devido às características de seus compostos apresentarem emissão de luz vermelha intensa e principalmente pelo íon európio servir como uma ótima sonda estrutural. Esta última característica está intimamente relacionada com a natureza do seu nível emissor $^5\text{D}_0$ que, por não sofrer quebra de degenerescência sob a influência do campo ligante, favorece a formação de poucas linhas espectrais de emissão, cujos perfis podem ser correlacionados com a simetria em torno do íon (VIANA, RODRIGO SILVA, 2015; BINNEMANS, 2009 e OLIVEIRA, 2013).

2.3.1 Teoria do campo ligante

A estrutura eletrônica dos níveis de energia do Ln^{3+} pode ser representada pelos hamiltonianos.

$$H_{\text{IL}} = H_{\text{CC}} + H_{\text{ee}} + H_{\text{SO}} \quad \text{Equação 5}$$

H_{CC} é um termo que representa a influência do campo central no movimento eletrônico, gerado pela atração pelo núcleo e a repulsão média pelos outros elétrons. O H_{ee} é um termo de repulsão intereletrônica, o qual produz o desdobramento da

configuração em termos espectroscópicos $2S + 1L$. H_{SO} é um termo que considera a interação de acoplamento spin-órbita.

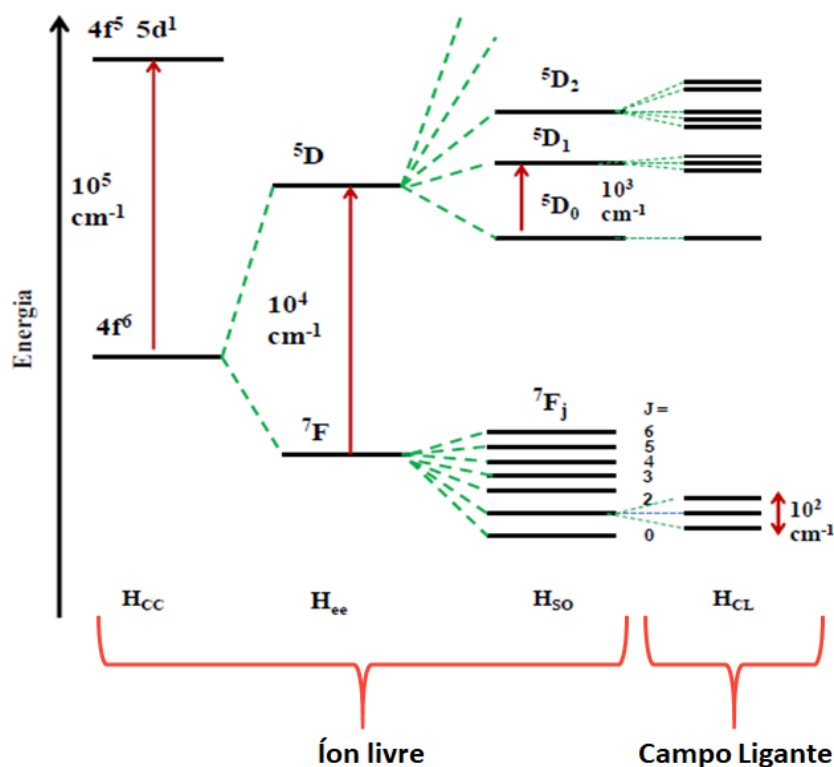
O Hamiltoniano total (H_T) passa a ser definido pela soma do Hamiltoniano de íon livre (H_{IL}) e do Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}).

$$H_T = H_{IL} + H_{CL}$$

Equação 6

O efeito perturbativo no ambiente químico do lantanídeo pode ser descrito como uma composição de interações referentes ao íon livre (H_{IL}) e interações devido ao campo ligante (H_{CL}), como é mostrado com mais detalhes na Figura 8: campo central ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) > repulsão intereletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) > acoplamento spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) > efeito do campo ligante ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$). (B. G WYBOURNE., 1965; VASCONCELOS, 2014 e MALTA, O.L; CARLOS L.D., 2003)

Figura 8 - Diagrama ilustrativo do desdobramento do termo $2S+1L$ dos níveis de energia Ln^{3+} frente à perturbação do campo ligante.



Fonte: Adaptado de B. G Wybourne (1965).

O campo ligante provoca a mistura de estados eletrônicos com paridades opostas, como por exemplo, entre os subníveis 4f e 5d. Essa mistura torna as transições entre estados de mesma paridade possíveis, como é o caso das transições 4f-4f, responsáveis pela luminescência.

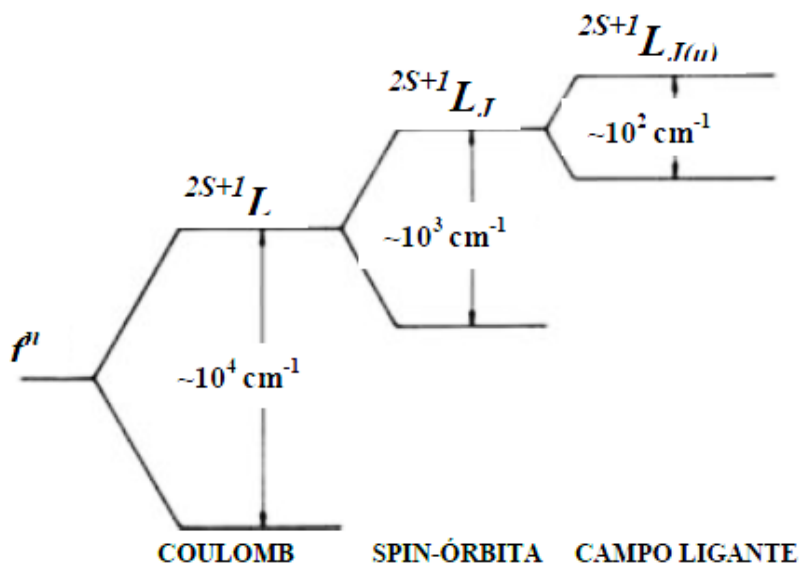
A presença do campo ligante (H_{CL}) promove uma quebra de degenerescência dos estados $^{2S+1}L_J$ em estados $^{2S+1}L_J(M_J)$, ou seja, quando o íon lantanídeo encontra-se em um ambiente químico, os níveis de energia do j desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança, implicando no surgimento dos chamados níveis *starks*, que são formados pelo acoplamento dos números quânticos M_J 's. (MALTA; CARLOS, 2003 e VIANA R.S., 2015)

A configuração $4f^n$ possui níveis descritos pelo número quântico L, o número quântico do *spin* total S e o número do momento angular total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$), descrito pelo símbolo $^{2S+1}L_J$, o número J compõe um multiplete de degenerescência $2J+1$ pela quebra da degenerescência dos níveis de energia pelo campo ligante. Essa quebra de degenerescência pode apresentar $2J+1$ estados, podendo ser chamados efeitos *Zeeman* ou *Stack*, para o campo elétrico e magnético respectivamente (MALTA; CARLOS, 2003).

Quando o íon (Ln^{+3}) encontra-se em um ambiente químico, os níveis de energia J se desdobram de acordo com a simetria da vizinhança, que pode induzir uma quebra na simetria causada por um ligante. Isto acontece devido às cargas dos íons vizinhos gerarem um campo elétrico que interagem com os elétrons 4f do íon lantanídeo (SÁNCHEZ, L.C.M., 2013).

Em função do efeito de blindagem, os íons lantanídeos trivalentes são levemente perturbados pela interação com o campo ligante, ou seja, os estados, $^{2S+1}L_J$, associados ao íon livre (em que S e L são os momentos angulares de *spin* e orbital e $J = S + L$) sofrem um desdobramento adicional, da ordem de $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 9) (MALTA; CARLOS, 2003 e COSTA, 2016).

Figura 9 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante.

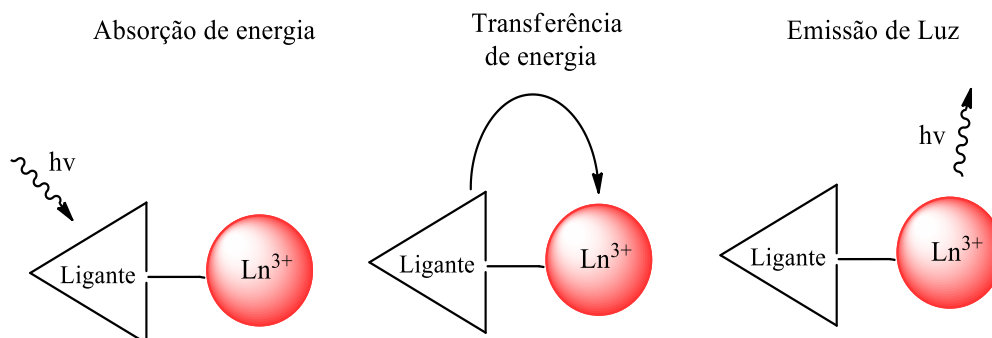


Fonte: Costa (2016) e Brown DC.M (1981).

2.3.2 Transferência de energia do ligante para o Ln^{3+} (efeito antena)

Considerando a baixa absortividade molar apresentada pelos íons lantanídeos, a sensibilização da luminescência desses íons é realizada a partir da transferência de energia, normalmente por cromóforos orgânicos. Nas etapas de transferência, o ligante absorve energia, transferindo para o nível emissor do metal, havendo posteriormente emissão de energia radiativa desse metal, como ilustrado na Figura 10 (RESENDE FILHO, J.B.M 2011).

Figura 10 - Ilustração do efeito antena nos complexos de íon lantanídeo.

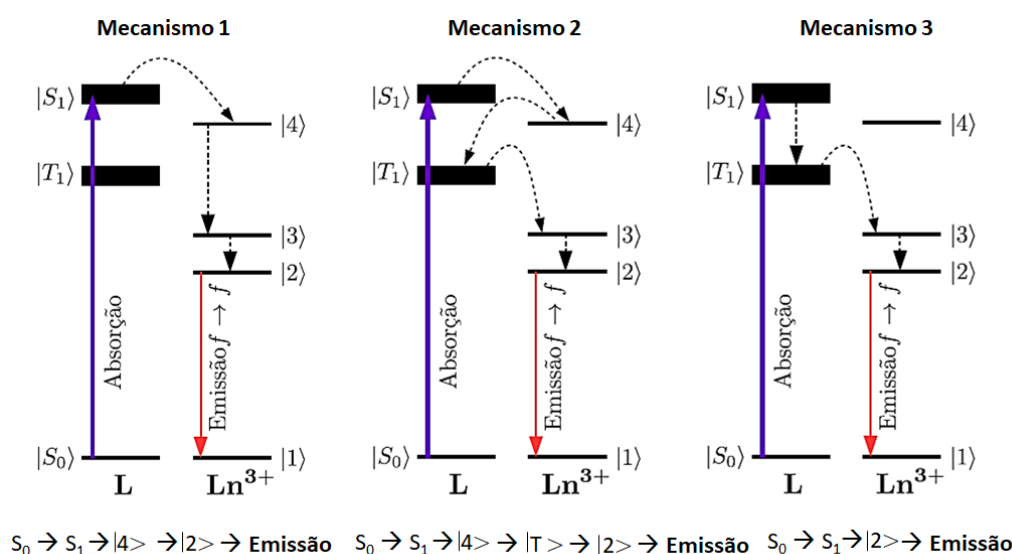


Fonte: Do autor (2016).

De uma forma geral, esses compostos apresentam sistemas π conjugados, aromáticos ou heteroaromáticos, altas eficiências no processo de cruzamento intersistema e altas eficiências no processo de transferência de energia para o íon lantanídeo (SOUZA.E.R., 2008).

Na Figura 11 estão ilustrados os principais mecanismos para representar a transferência de energia intramolecular.

Figura 11 - Esquemas simplificados para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln(III) pelo efeito antena.



Fonte: Adaptado de Brito e colaboradores (2009).

No mecanismo 1, o estado tripleto do ligante não participa de transferência de energia. Nesse processo ocorre o estado eletrônico excitado singlete do ligante (S_1), transfere energia de forma não radiativa para o estado excitado de alta energia do íon Ln^{3+} $|4\rangle$ que decai não-radiativamente, populando o estado emissor $|2\rangle$ que, em seguida, decai radiativamente para o estado fundamental do íon.

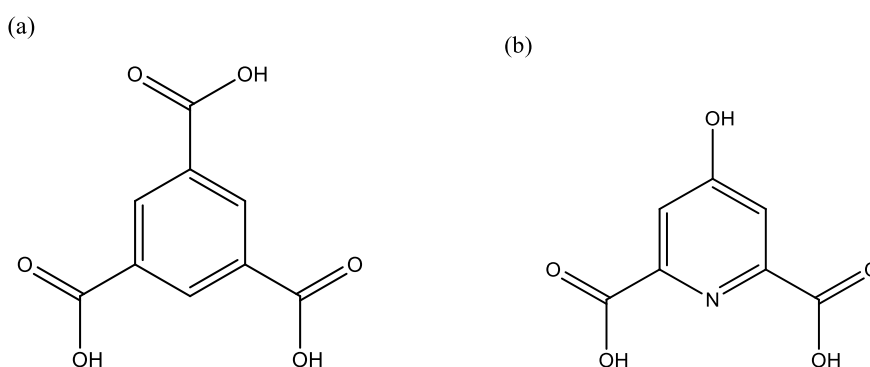
No mecanismo 2, a transferência de energia ocorre pelas seguintes etapas: (a) o estado eletrônico excitado singlete S_1 do ligante transfere energia não radiativa para o estado $|4\rangle$; (b) transferência de energia do estado emissor do íon lantanídeo $|4\rangle$ para o estado de menor energia do ligante o estado tripleto T; (c) transferência de energia do estado tripleto T do ligante para os estados emissor do íon lantanídeo $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ que decai radiativamente para o estado fundamental do íon.

No mecanismo 3, ocorre um cruzamento intersistemas entre os estados S_1 e T_1 do ligante e, posteriormente, a transferência de energia do estado tripleto do ligante T para os estados $|2\rangle$ ou $|3\rangle$ do íon lantanídeo, decaindo radiativamente para o estado fundamental do íon (RESENDE FILHO, J.B.M., 2011 ;SILVA, 2011 e PIRES, G. P., 2016).

2.3.3 Ligantes carboxilatos aromáticos (ácido trimésico (BTC) e ácido quelidâmico (DAMIC)) com íon lantanídeo

Os ligantes carboxilatos aromáticos, em especial o ácido trimésico ou 1,3,5-benzeno-tricarboxílico (BTC) e o ácido quelidâmico ou 4-hidroxipiridina-2,6-dicarboxílico (DAMIC) (Figura 12), empregados neste trabalho, são bastantes atraentes no uso como ligantes em compostos contendo lantanídeos. Isto porque os grupos carboxilatos podem se coordenar aos lantanídeos com bastante afinidade, haja vista, que os oxigênios nos grupos carboxílicos são bases duras e os lantanídeos ácidos duros. Essas moléculas apresentam transições $\pi \rightarrow \pi^*$, que possuem boa absorção à radiação ultravioleta (UV), podendo, dessa maneira, haver transferência de energia (MARQUES, LIPPY FARIA, 2014 e BINNEMANS, K.2009).

Figura 12 - (a) Fórmula estrutural do ácido trimésico (BTC) e (b) estrutura do ácido quelidâmico (DAMIC)



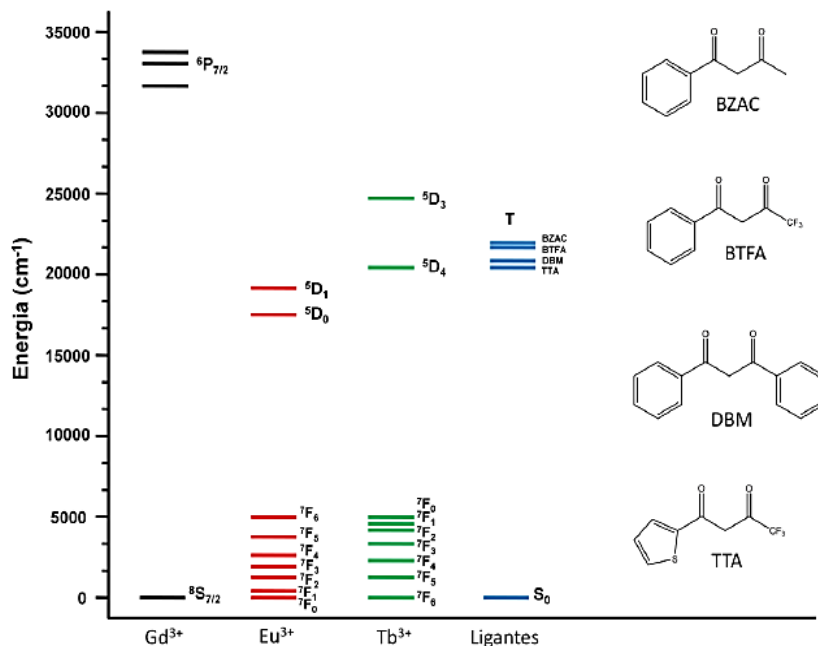
Fonte: Do autor (2016).

Essa transferência de energia está relacionada aos íons emissores no seu estado trivalente, como os íons európio (Eu^{3+}), samário (Sm^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e Disprósio (Dy^{3+}), em que possuem estados emissores próximos aos dos níveis excitados dos ligantes (com

energia variando entre 17.250 e 20.960 cm^{-1}) (BINNEMANS, K.2009). Como a maioria dos ligantes carboxilatos aromáticos possuem o nível tripleto com energia entre 18.500 e 27.000 cm^{-1} , esses tendem a ser eficientes nessa transferência (SOUZA, E. R., 2008).

É importante ressaltar que outros ligantes com propriedades de bases duras também podem coordenar aos íons lantanídeos que são ácidos duros, como os compostos aromáticos que apresentam grupos β -dicetonas, sulfóxidos e aminas bidentadas (G.F. DE SA et al., 2000; COSTA, ISRAEL FERREIRA DA 2014 e BRITO; MALTA; MENEZES, 2000). Já é sabido que as β -dicetonas apresentam o estado tripleto próximo ao estado emissor do íon lantanídeo trivalente como apresentado na Figura 13. Essas moléculas quando complexadas aos íons lantanídeos formam compostos altamente luminescentes (COSTA, ISRAEL FERREIRA DA 2014). Em vista disso, este trabalho usou o BTFA, uma β -dicetona aromática, molécula que atua na sensibilização da luminescência dos híbridos sintetizados nesta tese.

Figura 13 - Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de alguns íons lantanídeos trivalentes, bem como a posição dos estados tripletos de algumas β -dicetonas.



Fonte: Costa, Israel Ferreira (2014).

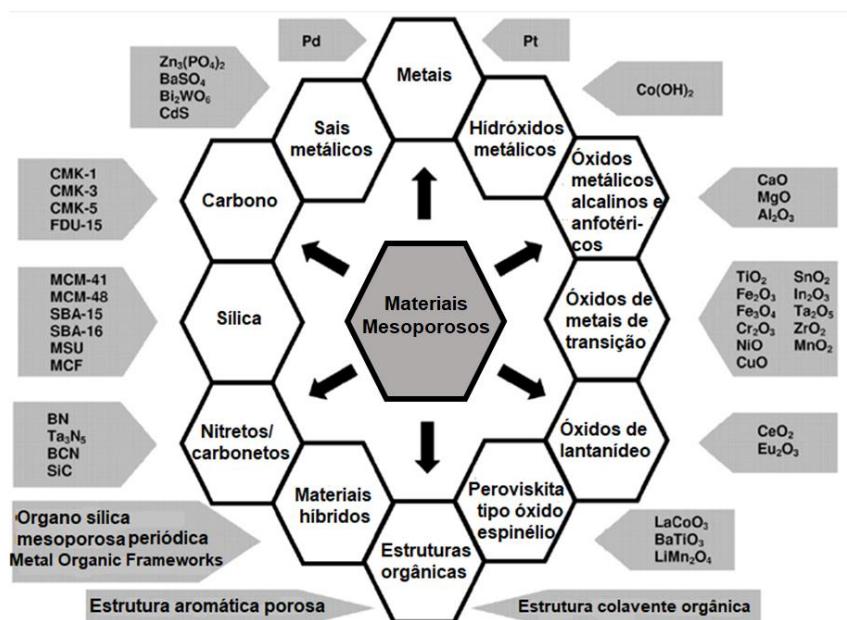
Como foi mencionado, os íons lantanídeos apresentam baixa absortividade molar ($\epsilon < 1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dessa maneira, a excitação indireta (efeito antena) aproveita a alta absortividade molar do ligante coordenado, promovendo a transferência de energia dos

estados excitados dos ligados para o centro metálico, resultando em luminescência dos íons lantanídeos. Em especial, os compostos carboxilatos aromáticos, além de apresentarem essas propriedades, conferem aos íons lantanídeos alta estabilidade de luminescência (LIMA; MALTA; ALVES, 2005a).

2.4 SÍLICA MESOPOROSA

Materiais mesoporosos são definidos pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como materiais com tamanhos de poro entre 2 e 50 nm. As estruturas mesoporosas são classificadas por uma ampla classe de substâncias, incluindo sílica, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sais metálicos, estruturas de carbono, materiais híbridos, estruturas orgânicas, etc. (Figura 14). (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015). As primeiras sílicas mesoporosas foram sintetizadas no início do ano de 1990, pela empresa *Móbil Composition of Mater* e chamadas de M41S. Esses materiais apresentam características ordenadas com estruturas porosas de óxido de silício (SiO_2), caracterizadas por apresentarem um grande volume de poros, distribuição de tamanho de poros organizadas e grande área de superfície (LEE; LIN; MOU, 2009).

Figura 14 - Classificação química dos materiais mesoporosos.

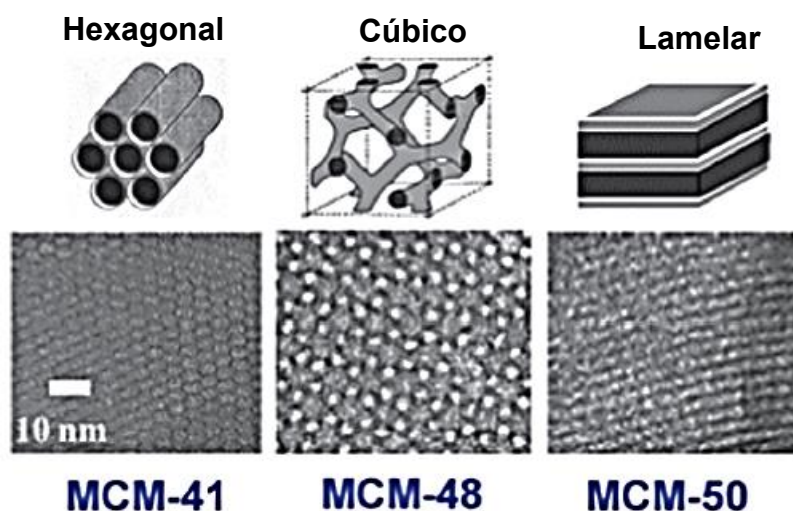


Fonte: Adaptado de Moritz; Geszke-Moritz (2015).

As sílica mesoporosas podem apresentar vantagem sobre outras micropartículas, porque elas apresentam uma grande área de superfície e volumes de poros maiores, estes podendo ser ajustáveis (WILSON et al., 2010). Sendo assim, podem proporcionar materiais variados para diversas áreas (KWON et al., 2013 e SLOWING et al., 2008), como na confecção de dispositivos híbridos luminescentes para aplicações forenses propostas nesta tese.

Os materiais mesoporosos apresentam estruturas estáveis com propriedades bem definidas, como arranjo hexagonal de mesoporos uniformes e unidimensionais como *Móbil Composition of Mater* N° 41 (MCM41), arranjo cúbico de mesoporos interconectados, resultando em um sistema de poros tridimensional (MCM-48) e arranjo lamelar constituído por uma camada dupla do surfactante alternada por camadas de sílica (MCM-50) (Figura 15) (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; et. al., 2013; HARTMANN, 2005 e WANG, 2009).

Figura 15 - Estruturas das sílicas mesoporas MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

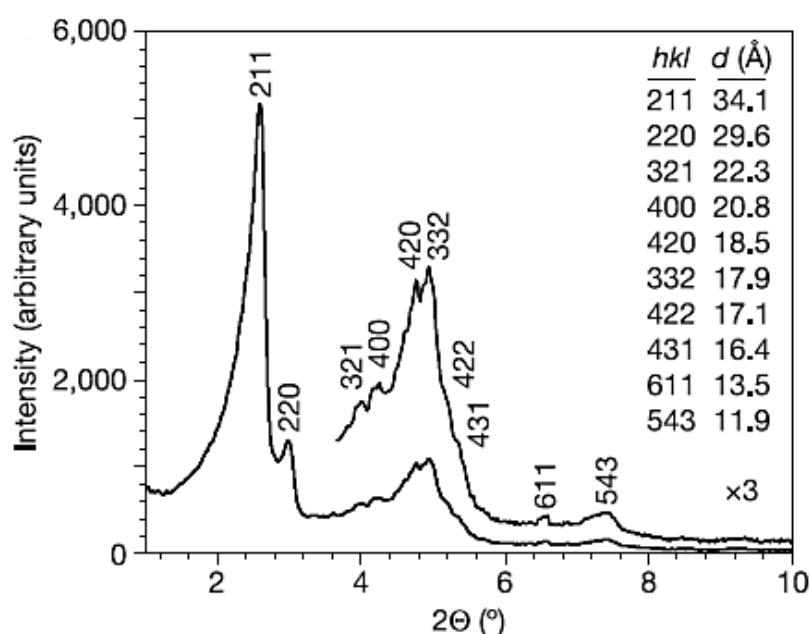


Fonte: Adaptado de Linares e colaboradores (2014).

A estrutura do *Móbil Composition of Mater* N° 48 (MCM48), plataforma usada neste trabalho, é amplamente estudada na literatura. (LINARES et al., 2014; MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015; HARTMANN, 2005; QIANG; BAO; BEN, 2013; SOLOVYOV, 2013; SOLOVYOV et al., 2005 e SCHUMACHER et al., 2000). O

padrão de difração de raios X deste composto exibe vários picos de difração bem resolvidos no intervalo de ângulo baixo ($2-10^\circ$ em 2θ) (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422), (431), (611) e (543). Este padrão corresponde ao grupo espacial cúbico Ia3d cujo parâmetros estão representados na Figura 16 (SOLOVYOV, 2013; SOLOVYOV et al., 2005; KRESGE et al., 1992 e ARMATAS; KANATZIDIS, 2006).

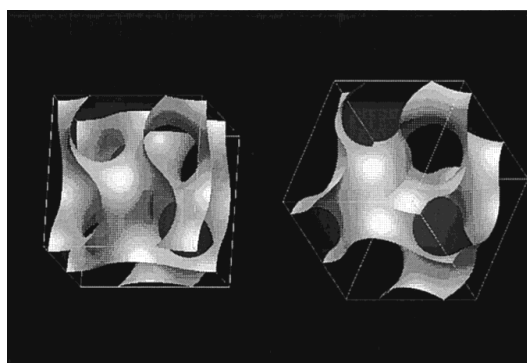
Figura 16 - Difratograma de raio X de pó do MCM48.



Fonte: Adaptado de Armatas, Kanatzidis (2006).

De acordo com os estudos de Schumacher e colaboradores (2000), o MCM48 possui uma estrutura 3D bicontínua centrada na superfície mínima giroide (Figura 17). Os materiais em sistema de poros 3D são considerados mais vantajosos para aplicações catalíticas e outras como ancoragem de materiais orgânicos, uma vez que são menos propensas ao bloqueio dos poros e permitem uma difusão mais rápida de reagentes pelo material (SCHUMACHER et al., 2000).

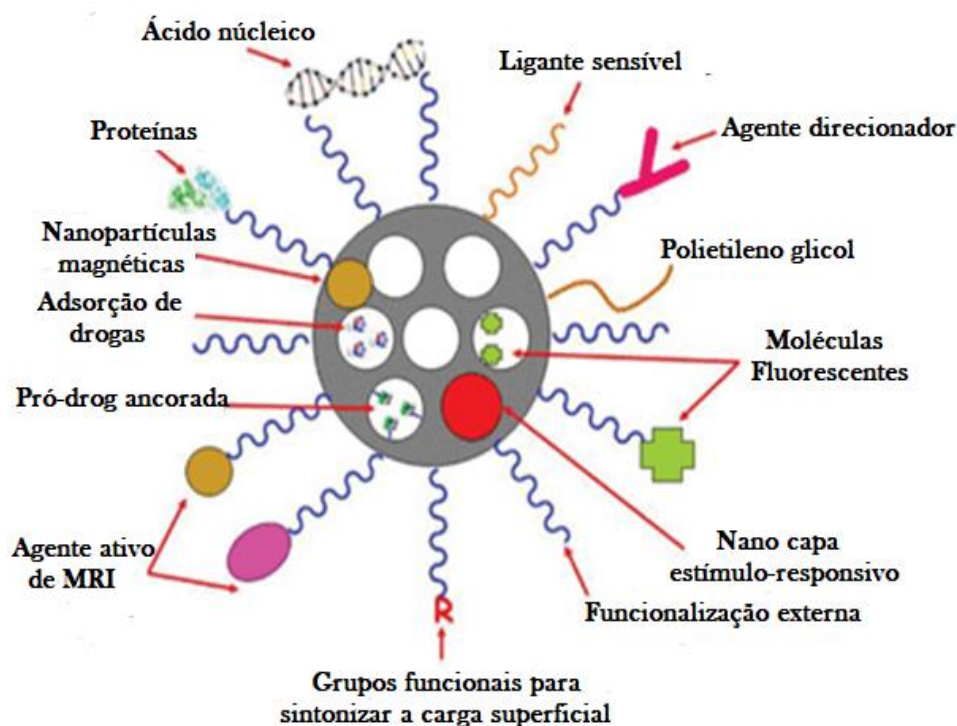
Figura 17 - Ilustração 3D do MCM-48 Superfície giroida.



Fonte: Schumacher e colaboradores (2000).

É possível ainda incorporar nesses materiais compostos orgânico e/ou inorgânicos (Figura 18) objetivando obter multiplas funcionalidades, abrangendo as aplicações dessa sílica como na área de catálise (KWON et al., 2013); armazenamento de energia (LINARES et al., 2014); biomédicas (VALLET-REGÍ; GARCÍA; COLILLA, 2012); dispositivos de produção de energia solar (KANG et al., 2016); confecção de materiais híbridos (LI; YAN; YANG, 2008, Li, H. R., 2002 e CAO, Q. Y., et.al., 2009); entre outros.

Figura 18 - Algumas aplicações da sílica mesoporosa.



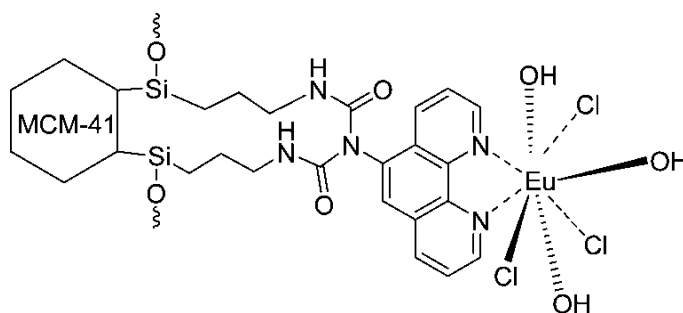
Fonte: Adaptado de Vallet-Regí (2013).

2.4.1 Materiais híbridos luminescentes contendo sílica mesoporosa

Muitos trabalhos visaram seus estudos de luminescências em compostos inorgânicos e/ou moleculares, como complexos de β -dicetonas. Há cerca de uma década vêm havendo interesse sobre compostos híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes. Nesses trabalhos, os complexos orgânico-metal estão embutidos e/ou ligados numa matriz hospedeira como sílica mesoporosa e/ou matrizes dopadas com íons lantanídeos, os quais as sínteses podem ser derivadas pelo método de stobe ou sol-gel (BINNEMANS, 2009; DOLATYARI; YAFTIAN; ROSTAMNIA, 2016; FENG; ZHANG, 2013; GU; YAN, 2015; LI; YAN; YANG, 2008; YAN, 2012; YAN; KONG, 2010; ZHOU; ZHENG e WANG, 2014).

A vantagem em usar complexos de lantanídeo em plataforma de sílica é que o complexo pode ser covalentemente ligado à matriz para evitar formação de agregados e ter uma boa uniformidade. É promissor o uso desse tipo de matriz na confecção de híbridos luminescentes, porque suas propriedades podem ser modificadas devido às interações do complexo de lantanídeo em sua estrutura. Li e colaboradores (2002) sintetizaram um híbrido a partir do ligante 5-amino-1,10-fenantrolina, em que foi ligado covalentemente ao agente silano Isocianato de 3-(triethoxysilil)propila (TESPIC). Em seguida, o ligante com o TESPIC foi suportado na sílica mesoporosa do tipo MCM-41. Posteriormente, o európio trivalente (Eu^{3+}) foi complexado ligante 5-amino-1,10-fenantrolina, a partir da reação com cloreto de európio hidratado $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como ilustrado na Figura 19. Vale ressaltar que os resíduos como a hidroxila (OH) e o cloro (Cl) presentes no híbrido podem suprimir a luminescência, porém, os autores não relataram os possíveis feitos em seu trabalho.

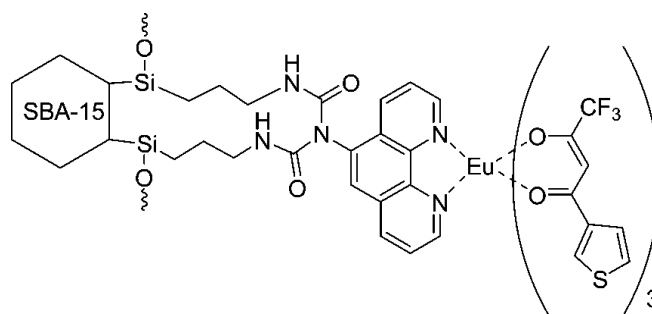
Figura 19 - Complexo de fanantrolina e europium (III) ligados covalentemente à matriz mesoporosa MCM-41.



Fonte: Li, H. R (2002).

Entretanto, no trabalho de Cao, Q. Y e colaboradores (2009), os autores investigaram os efeitos da luminescência frente aos supressores. Em seu trabalho, os pesquisadores obtiveram melhor resultado na luminescência ao substituírem os resíduos da síntese, supressores da luminescência, pela β -dicetona 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA). Na síntese do híbrido, usaram a sílica mesoporosa Santa Barbara Amorfo N° 15 (SBA-15) para a ancoragem dos ligantes (Figura 20). Em seus estudos, após a complexação do TTA, foi relatado que houve uma melhora significativa na luminescência devido a substituição dos supressores da luminescência pela β -dicetona (CAO, Q. Y., et.al., 2009).

Figura 20 - Complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ligado covalentemente ligado a matriz SBA-15 mesoporosa.



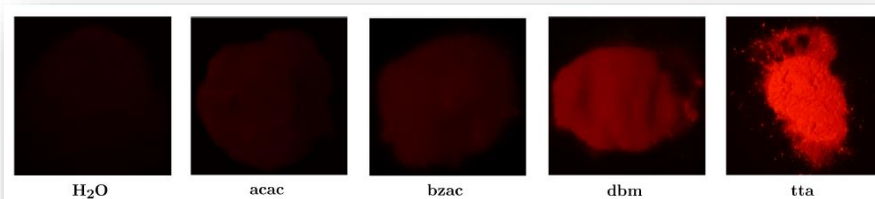
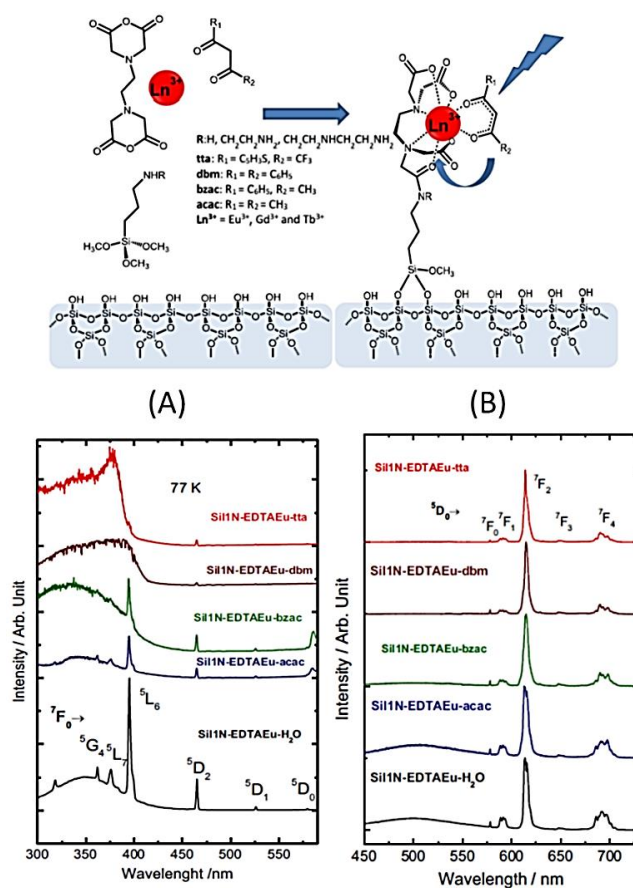
Fonte: Cao, Q. Y. e colaboradores (2009).

Os perfis espectrais da luminescência dos compostos híbridos contendo íon európio (III) com ligantes como 1,10-fenantrolina (SOUZA et al., 2013; AZEVEDO; BATISTA; FARIA, 2015 ;LENAERTS et al., 2005 ;PENG, 2005 e AGUIAR et al., 2016) β -dicetonas aromáticas (AGUIAR et al., 2016) ; PENG, 2005 e DUARTE et al., 2012) e ácido dipicolínico (DPA) (SOUZA et al., 2013 e EDTA e AGUIAR et al., 2016) apresentaram perfis semelhantes, com bandas largas e intensas nos espectros de excitação. As quais foram atribuídas à transição $S_0 \rightarrow S_1$ dos ligantes com a transferência intramolecular dos ligantes para o íon európio (III). Essa mesma propriedade pôde ser vista também nos trabalhos de LENAERTS et al., 2005; DUARTE et al., 2012; FENG; ZHANG, 2013 e TRANSACTIONS; ROYAL; RSC, 2014.

Nos trabalhos mencionados foram observadas as bandas estreitas decorrentes das transições dos níveis excitados do Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1 \sim 525 \text{ nm}$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2 \sim 465 \text{ nm}$;

${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6 \sim 394$ nm; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7 \sim 379$ nm e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4 \sim 362$ nm). Aguiar e colaboradores (2016) usaram diferentes β -dicetonas (tta, dbm, bzac e acac) na esfera de coordenação do íon európio (III) e visualizaram que essas transições diminuíam à medida que adicionaram o β -dicetona, favorecendo o efeito antena. Consequentemente, com evolução na luminescência do híbrido (Figura 21 (A)) (AGUIAR et al., 2016).

Figura 21 - (A) Espectro de excitação dos materiais híbridos Sil1N-EDTAEu-H₂O e Sil1N-EDTAEu- β -dicetona (β -dicetona: 2- tenoiltrifruo (tta); dibenzoilmetano (dbm); benzoilacetona (bzac); acetilcetona (acac), análise realizada a 77K monitorando na emissão em 613 nm do íon európio. (B) Espectros de emissão para o Sil1N-EDTAEu-H₂O e Sil1N-EDTAEu- β -dicetona (β -dicetona: tta, dbm, bzac e acac), registrados excitando no ligante e S_0-S_1 em 350 nm.

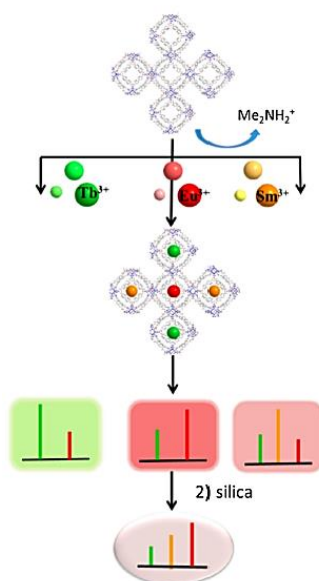


Fonte: Adaptado de Aguiar e colaboradores (2016).

Os perfis espectrais de emissão nos compostos híbridos revelaram resultados também semelhantes. Os espectros foram obtidos a partir da excitação nos ligantes, os quais exibiram transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4). Os híbridos investigados apresentaram a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais intensa (Figura 22 (B)). A presença da transição 0-0 pode ser um indicativo que o íon Eu^{3+} nesses materiais pode estar em um ambiente de baixa simetria, podendo ter em um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s (LIMA; MALTA; ALVES, 2005).

No que tange à aplicabilidade dos híbridos luminescentes em segurança, foi analisado o trabalho proposto pela equipe de Xiang Shen e Bing Yan (2016). O híbrido desenvolvido pela equipe apresentou propriedade fotoluminescente multicolorida, baseado em estruturas orgânicas complexadas com íons lantanídeos trivalentes, como európio (Eu^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e samário (Sm^{3+}) (Figura 22). O material foi aplicado em código de barra, que pôde apresentar luminescência com coloração independentes, com várias bandas de emissão diferentes na região do vermelho, amarelo e verde. De acordo com os autores, os íons lantanídeos estão dentro do canal da estrutura orgânica e protegidos pela sílica de interferentes externos, havendo estabilidade óptica e térmica dos materiais híbridos, podendo o uso ser bastante seguro para estes objetivos (SHEN; YAN, 2016).

Figura 22 - Esquema de códigos de barras de lantanídeos luminescentes. Íons de lantanídeos (esferas verdes: Tb^{3+} ; esferas vermelhas: Eu^{3+} ; bolas de laranja: Sm^{3+}) são inseridos na estrutura orgânica (1), exibindo várias cores e com revestimento posterior de sílica (2).



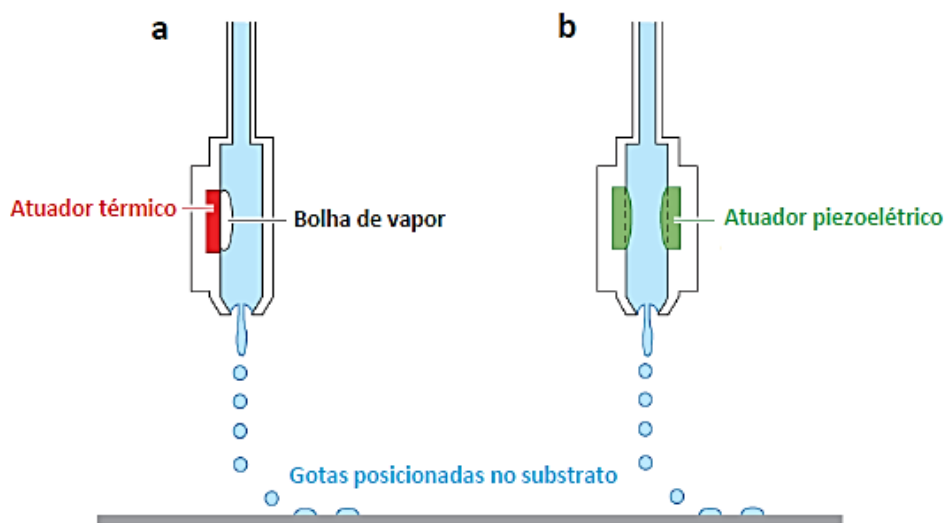
Fonte: Shen, Yan (2016).

2.5 MÉTODO *DROP-ON-DEMAND* (DOD) DE IMPRESSÃO

Essa metodologia de impressão chama a atenção em pesquisas de materiais ou confecção de materiais a baixo custos, bem como no desenvolvimento de novos dispositivos para diferentes aplicações (RAUT, 2018). Muitos trabalhos vêm desenvolvendo metodologias de impressão de nanopartículas a partir de impressora tipo *DoD* (*Drop-on-Demand*), objetivando manufaturas de dispositivos para aplicações em diversas áreas, como eletrônica (GEBAUER et al., 2018; CHEON; LEE; KIM, 2012; DANG et al., 2015; HUBER et al., 2018 e RAUT, 2018), sensores (ANDERSON et al., 2019; LOO et al., 2019; CERRATO-ALVAREZ et al., 2018 ; MA et al., 2016 e LIU et al., 2019), biomédica (BOEHM et al., 2014 e WICKSTRM et al., 2017b) e muitos outros campos industriais (LI; CHEN; ZHANG, 2017). Porém, na área forense, até o momento, não houve relatos de trabalhos usando essa metodologia o que reforça a importância de pesquisas nesse campo.

No método *DoD* de impressão, as gotas são formadas por meio de um pulso elétrico fornecido a um atuador do tipo térmico ou piezoelétrico (Figura 23). O mecanismo da atuação térmica *DoD* ocorre por meio do jateamento do fluido causado pelo vapor, motivado por aquecimento do filamento de calor, gerando uma bolha formada acima do ponto de ebulição do fluido (ver esquema em vermelho na Figura 23a). A atuação piezoelétrica *DoD* apresenta vantagens sobre a atuação térmica *DoD*, porque o transdutor piezoelétrico transforma energia elétrica em mecânica, por meio de cristais piezoelétricos, como o quartzo. Com a passagem da corrente elétrica, ocorre a expansão do cristal no interior do bico ejetor, causando o jateamento do fluido devido à pressão causada pelos cristais, que comprime as gotas (ver em esquema verde na Figura 23b). Esse mecanismo exibe um fator limitante, porque o calor pode gerar a degradação do fluido ou modificação estrutural da tinta usada na impressão, podendo causar problemas (SOUSA et al., 2016 e DERBY, 2010).

Figura 23 - Exemplificação do mecanismo de jateamento por meio de atuador térmico (a) e atuador piezoelétrico (b).

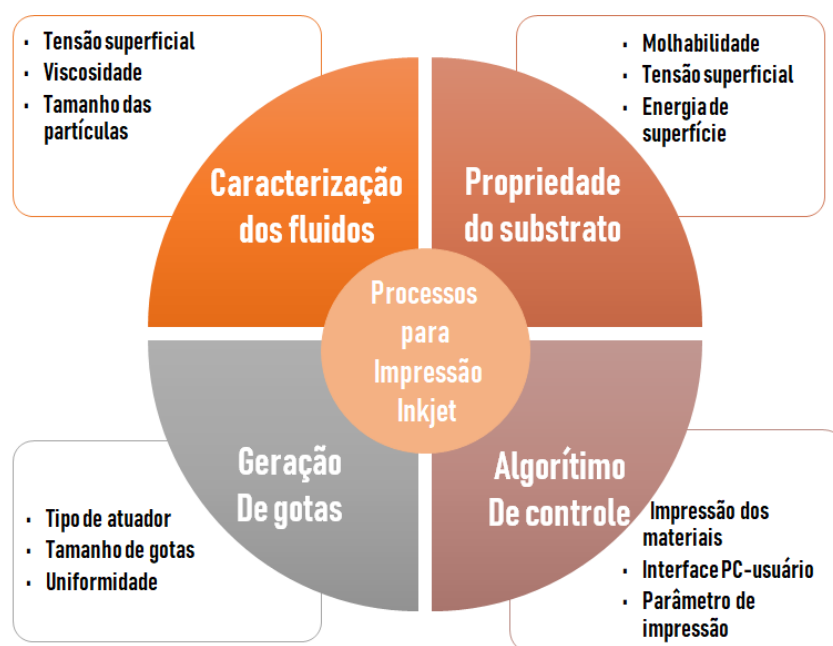


Fonte: Adaptado de Sousa e colaboradores (2016) e Derby (2010).

A metodologia piezoelétrica *DoD* possui habilidades promissoras para depositar uma ampla variedade de materiais em vários substratos com padrões bem definidos. Além disso, essa técnica é destacada como sendo custo-efetiva, ou seja, apresenta economia nas etapas, levando ao baixo desperdício de material (LIU et al., 2019). Com essa técnica a tinta é acionada por meio de dispositivos piezoelétricos e, portanto, o material é liberado por meio da alta frequência gerada a partir da aplicação de uma diferença de potencial (ddp). É possível o controle na velocidade de ejeção/deposição da gota, e a impressão pode ser feita em temperatura ambiente, garantindo a integridade da amostra. Além da flexibilidade e adaptabilidade do processo, diversos parâmetros de impressão são controlados, garantindo alta precisão e reprodutibilidade dos padrões impressos (MARTIN; HOATH; HUTCHINGS, 2008 e MARTIN; HOATH e HUTCHINGS, 2008).

Os materiais preparados por meio de *inkjet* precisam seguir alguns parâmetros: propriedade do substrato, geração de gotas e caracterização dos fluidos (Figura 24).

Figura 24 - Parâmetros para otimização do método *inkjet*.



Fonte: Adaptado de Chen (1998).

Além dos parâmetros de impressão serem estabelecidos, também é importante atentar-se aos requisitos físico-químicos, como interação entre as gotas e o substrato; ao intervalo de tempo para aplicação das camadas e a secagem do fluido; entre outros fatores do fluido, para que esse seja imprimível, prezando pela qualidade da impressão final.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo dispositivo de segurança com propriedades multiestímulos para aplicações forenses, baseado em tintas luminescentes de híbridos com lantanídeo, impressos em substrato Filme Adesivo Transparente de Polipropireno Biorientado (BOPP) pelo método inovador piezoelétrico *Drop-on-Demand (DoD)*.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar as nanoesferas de sílica mesoporosa do tipo MCM48;
- Obter MCM48-APTES e MCM48-TESPIC a partir da funcionalização da sílica com os agentes silanos aminopropil 3-(trietoxisilano) (APTES) e 3-Isocianatopropil 3-(Trietoxisilano) (TESPIC);
- Produzir dois híbridos ,MCM48-BTC e MCM48-DAMIC, a partir da reação dos ligantes ácido 1, 3, 5-benzenotricarboxílico (BTC) e ácido quelidâmico (DAMIC) na sílica funcionalizada com os agentes silanos APTES e TESPIC, respectivamente;
- Obter os híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC a partir da complexação do íon európio trivalente (Eu^{3+}) através da reação controlada em microondas;
- Caracterizar os híbridos por meio de difração de raio X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), microscopia de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), porosimetria e fotoluminescência;
- Preparar duas tintas a partir da suspensão dos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC;
- Avaliar a citotoxicidade dos componentes da sínteses e dos híbridos em células Fibroblastos 3T3;
- Confeccionar dois dispositivos a partir da impressão dos híbridos no substrato de filme adesivo transparente polipropireno biorientado (BOPP) pelo método piezoelétrico com uma impressora de materiais do tipo *DoD (Drop-on-Demand)*;
- Preparar o agente químico revelador a partir da solução etanólica de 4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA) e armazenar na caneta marcador;
- Avaliar os níveis de segurança dos dispositivos híbridos com multiestímulos;

4 METODOLOGIA

Nesta seção será apresentada a metodologia de síntese de dois sistemas baseados em sílica: um consiste da funcionalização das nanoesferas de sílica mesoporosa do tipo *Móbil Composition of Mater* N° 48 (MCM48), com agente quelante contendo apenas grupos carboxilatos (ácido 1, 3, 5-benzenotricarboxílico (BTC)). O segundo, a adição na sílica de um agente quelante contendo grupos carboxilatos e piridinico (ácido quelidâmico (DAMIC)), posteriormente complexados com európio trivalente (Eu^{3+}).

Estes híbridos foram impressos no substrato polimérico de polipropileno biorientado BOPP, confeccionando dois dispositivos com propriedades luminescentes ativados por multi estímulos externos intitulados de dispositivo híbrido com multiestímulo de segurança (DHMS). Sendo assim, essa etapa foi organizada em duas partes em que descrevem as metodologias do *design* dos híbridos e dos dispositivos, respectivamente. O *design* dos materiais híbridos e em seguida dos dispositivos. No tocante ao *design* dos materiais híbridos foram realizadas as seguintes etapas: (1) Síntese do MCM48; (2) funcionalização do MCM48 com o agente silano aminopropil 3-(trietoxisilano) (APTES); (3) obtenção do híbrido MCM48-BTC; (4) Obtenção do híbrido MCM48-DAMIC; (5) Obtenção dos novos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC; (6) Titulações complexiométrica do íon európio nos sobrenadantes das amostras dos híbridos e (7) estudo da viabilidade celular dos materiais. Em sequencia, para o *design* dos dispositivos as etapas executadas foram: (1) preparação das tintas; (2) Confecção dos dispositivos; (3) preparação do agente revelador; (4) estudo da reversibilidade dos híbridos impressos.

4.1 REAGENTES

Foram usados os seguintes reagentes: brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) (Sigma Aldrich, 98%), F127 (Pluronic®F-127) (Sigma Aldrich), etanol absoluto (EtOH) (Merck, 99,9% P.A), solução de hidróxido de amônio 29%(Sigma Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS) (Sigma Aldrich , 98%), aminopropil 3-(trietoxisilano) (APTES) e 3-Isocianatopropil 3-(Trietoxisilano) (TESPIC) (Sigma Aldrich, 95%), ácido trimésico (BTC) (Sigma Aldrich, 95%), dicitclohexilcarbodiimide (DCC)(Sigma Aldric, 99%), 4-

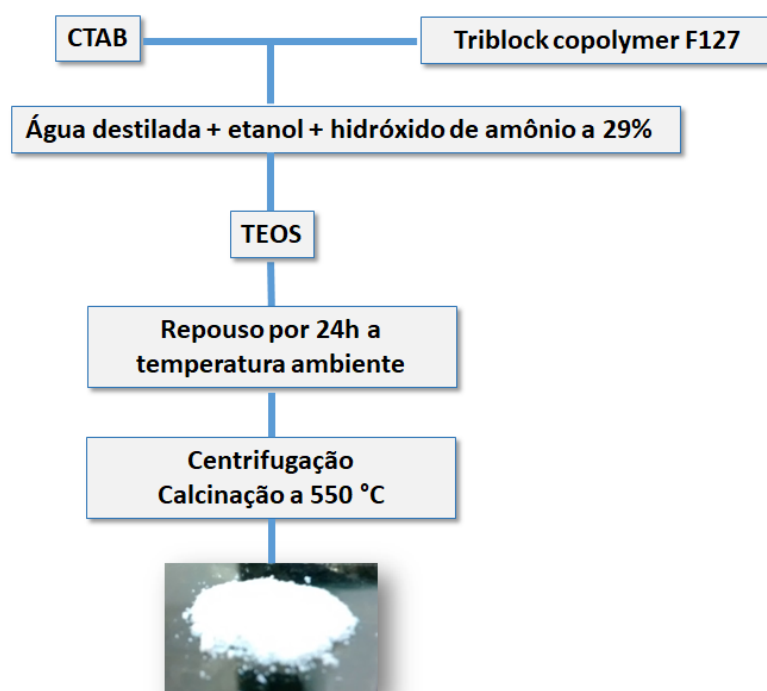
dimetilaminopiridina (DMPA) (Sigma Aldrich, 99%), dimetilformamida (DMF), ácido quelidâmico (DAMIC), (0,222 g, 1,21 mmol), (Sigma Aldrich, 95%), tolueno (Dinâmica, 99,5%), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA, 98%) (Sigma Aldrich) e etileno glicol (Cinética, 99,5%).

4.2 METODOLOGIA DO *DESIGN* DOS HÍBRIDOS

4.2.1 Etapa 1: Síntese das nanoesferas de sílica do tipo MCM48

Empregou-se a metodologia adaptada de Kin, Chung e colaboradores (2010). Na síntese, misturou-se sob agitação mecânica 0,5 g de brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB); 2,05 g de Pluronic®F-127 diluído em 96 mL de água destilada; 43 mL de etanol absoluto (ETOH) e 11 mL de solução de hidróxido de amônio a 29%. Após a completa dissolução dos reagentes, adicionou-se 2 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) mantendo a agitação por cerca de 5 minutos até que a amostra adquirisse um aspecto esbranquiçado. A mistura permaneceu em repouso, por 24 horas, em temperatura ambiente para condensação da sílica. Posteriormente, a amostra foi centrifugada empregando 6000 rotações por minuto (rpm) durante 40 min e lavada 4 vezes com água destilada. Em seguida, o precipitado branco foi mantido a 70°C por 24 horas e então calcinado a 550°C em ar por 4 horas, para a remoção da fase orgânica. Obtendo no final dessa etapa um pó branco (Figura 25).

Figura 25 - Fluxograma das etapas da síntese do na nanoesfera MCM48.



Fonte: O autor (2016).

4.2.2 Etapa 2: funcionalização das nanoesferas MCM48 com o agente silano aminopropil 3-(triétoxisilano) (APTES) (MCM48-APTES)

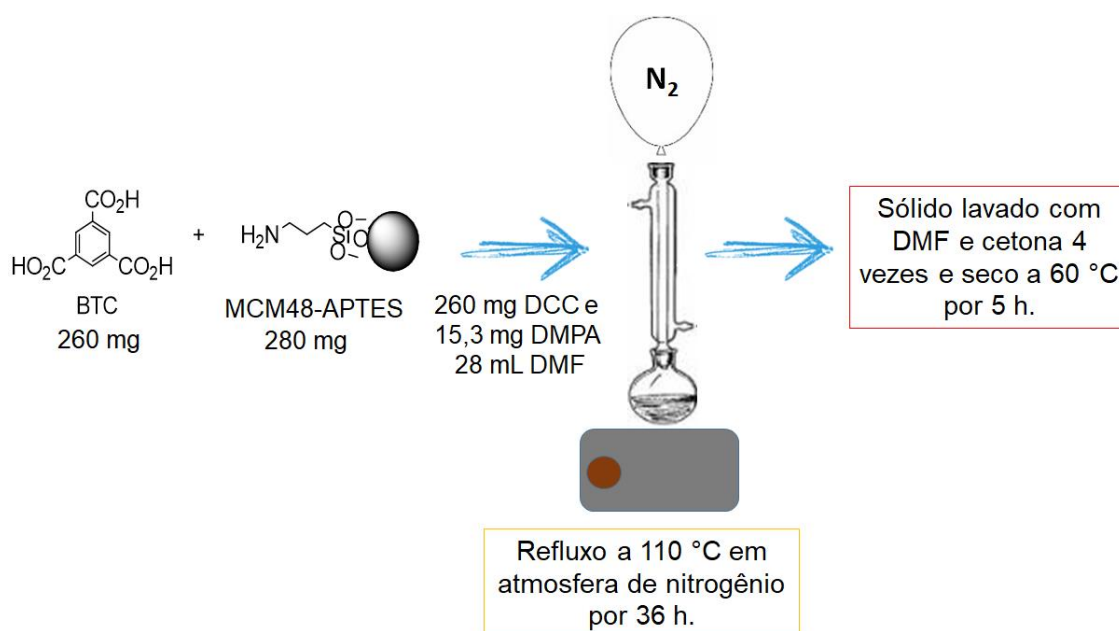
Na segunda etapa foi feita a funcionalização do MCM48 com o agente silano aminopropil 3-(triétoxisilano) (APTES). Na síntese, 100 mg de MCM48 foram suspensos em 10 mL de tolueno, em seguida foram adicionados gota a gota 3 mL de APTES. A mistura ficou em refluxo por 24 h a 120 °C. Posteriormente, a mistura foi centrifugada a 6000 rpm, lavado várias vezes com tolueno e seco a 60°C por 6 horas. Obtendo-se, por fim, um sólido branco denominado MCM48-APTES.

4.2.3 Etapa 3: Obtenção do híbrido MCM48-BTC

Nessa terceira etapa, foi obtido o híbrido MCM48-BTC a partir da reação do produto da segunda etapa com o ácido trimésico (BTC). Na síntese, foi utilizada a

metodologia adaptada descrita por Qing Li e colaboradores (2014). Foram misturados 28 mL de dimetilformamida (DMF), 280 mg de MCM48-APTES, 260 mg (1,23 mmol) de BTC, 260 mg (1,26 mmol) diciclohexilcarbodiimide (DCC) e 15,3 mg (0,1mmol) 4-dimetilaminopiridina (DMPA). A mistura foi submetida a refluxo e aquecimento (110 °C), sob atmosfera de nitrogênio por 36 horas. Posteriormente, centrifugou o sistema a 6000 rpm e o precipitado lavado com quantidades iguais de DMF, água e etanol absoluto por 4 vezes e, por fim, com acetona para facilitar a secagem. O sólido, branco, correspondente ao híbrido MCM48-BTC, foi seco a 60 °C a pressão reduzida por 5 horas (Figura 26).

Figura 26 - Esquema da metodologia de obtenção do MCM48-BTC.



Fonte: O autor (2019).

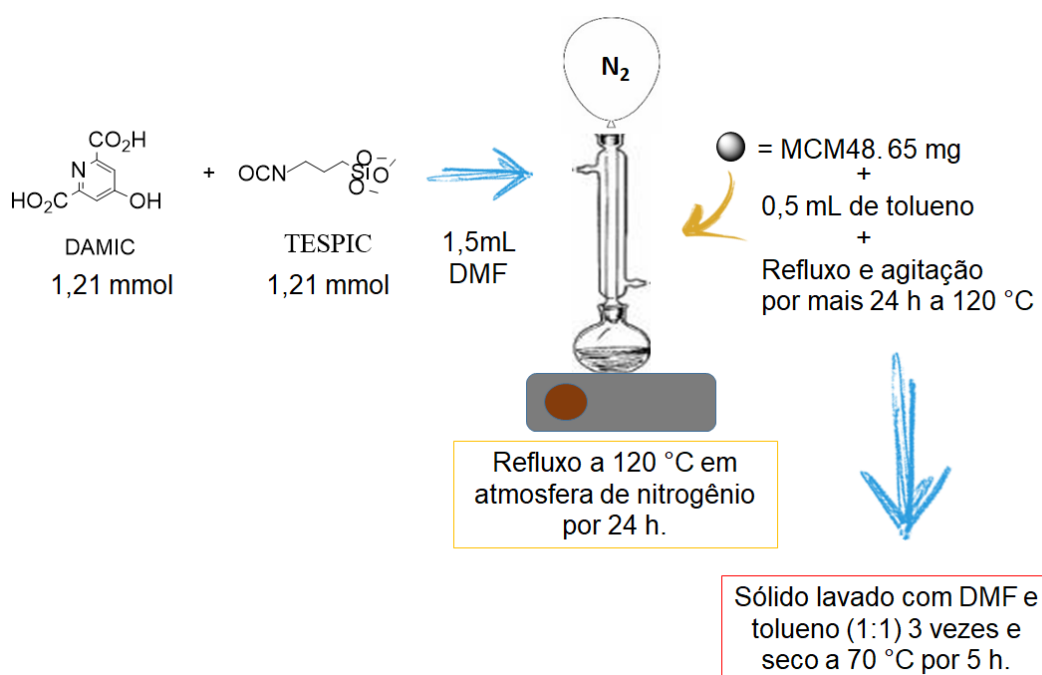
4.2.4 Etapa 4: Obtenção do híbrido MCM48-DAMIC

Na quarta etapa foi realizada a ligação na superfície da sílica do produto da reação entre o TESPIC e o ácido quelidâmico (DAMIC), obtendo o produto MCM48-DAMIC.

A metodologia é uma adaptação de protocolo desenvolvido por Fujiwara e colaboradores (2008). Foram misturadas 0,222 g (1,21 mmol) de ácido quelidâmico

(DAMIC), 0,300 g (1,21 mmol) 3-(triethoxysilyl) propylisocyanate (TESPIC) e 1,5 ml de DMF, permaneceram sob agitação a 120 °C e refluxo por 24 h em atmosfera de nitrogênio. Ao fim do processo, foi adicionada ao sistema 0,5 mL de suspensão tolueno anidro e MCM48 (65 mg). A mistura final foi submetida a refluxo novamente por 24h, e, em seguida, centrifugada a 6000 rpm e lavada 3 vezes com DMF e tolueno na proporção de 1:1, obtendo um sólido branco, correspondente ao híbrido MCM48-DAMIC que, por sua vez, foi seco a 70°C por 5 horas sob pressão reduzida (Figura 27).

Figura 27 - Esquema da metodologia de obtenção do MCM48-DAMIC.



Fonte: O autor (2019).

4.2.5 Etapa 5: Obtenção dos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC

Uma vez obtidos os híbridos MCM48-BTC e MCM48-DAMIC, na quinta etapa foi realizada a complexação dos mesmos com íons európio trivalente (Eu³⁺), obtendo novos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC. Para essa síntese, foram utilizados 50 mg de cada um dos híbridos em diferentes proporção do nitrato de európio.

O EuNO_3 , foi previamente sintetizado usando o método de síntese já estabelecido no grupo laboratório de terras raras (BSTR) e descrita no Apêndice B. O nitrato de európio foi solubilizado em 3mL de água destilada empregando um reator de microondas de borossilicato com capacidade de 10 mL. Posteriormente os híbridos foram suspensos nessas soluções de forma a se obterem suspensões homogêneas. Em seguida, a mistura foi submetida a um tratamento no microondas a 140°C (potência de 100 W por 20 minutos)(LUCENA, M. A. M. et al., 2017.) Tabela 1. Ao final, as amostras foram centrifugadas e lavadas com água por 5 vezes e, posteriormente, com acetona, para facilitar a secagem e secos em estufa à vácuo a 60°C por 5h.

Tabela 1 - Quantidades em mmol de íon európio usados nas reações para obtenção dos complexos dos híbridos com o lantanídeo.

Híbrido	Quantidade em mmol de Eu^{3+}	Híbrido com íon európio (Eu^{3+})
MCM48-BTC	0,1	MCM48-EuBTC
	0,2	
	0,3	
MCM48-DAMIC	0,1	MCM48-EuDAMIC
	0,2	
	0,3	

Fonte: O autor (2016).

4.2.6 Etapa 6: Titulação complexométrica indireta do íon európio nos sobrenadantes dos híbridos

A quantificação do íon európio complexado nos híbridos obtidos na etapa 5 (Tabela 1) foi realizada via titulação complexométrica com solução ácido 0,1 mol.L⁻¹ de etileodiamino tetra-acético (EDTA). Nas titulações, em triplicatas, foi utilizada 1mL dos sobrenadantes e 0,5 mL do indicador alaranjado de xilenol. As amostras inicialmente apresentaram uma coloração vermelha violeta, em seguida uma coloração amarelada surgiu indicado o ponto de viragem. Na metodologia, usou-se a solução do sobrenadante resultante da complexação dos íons Eu^{3+} descrita na etapa 5.

4.2.7 Etapa 7: Viabilidade celular

Os experimentos da viabilidade celular dos híbridos e seus precursores foram realizados em parceria com a equipe do laboratório de Biologia Celular do Instituto de Biologia da Universidade Federal de Alagoas. Nos procedimentos, os híbridos e seus precursores foram conduzidos com células Fibroblastos 3T3, as quais foram cultivadas em meio de Eagle Modificado por Dulbecco (DMEM) contendo 10% de soro bovino fetal (FBS), L-glutamina (2 mM) e gentamicina (40 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) em incubadora umidificada em atmosfera com 5% de CO_2 a 37° C. Para os testes, as células foram cultivadas em meio isento de soro. O efeito de MCM48, BTC, BTFA, DAMIC, MCM48-APTES, MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC, MCM48-EuDAMIC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC na viabilidade celular 3T3 foi avaliado por ensaio MTT. (MOSMANN, 1983)

Resumidamente, as células foram semeadas em uma placa de 96 poços (7 x10³ células/poço) durante a noite e tratadas com diferentes concentrações das amostras (3, 30, 100 e 300 $\mu\text{g/mL}$) por 24 horas. Após a incubação com o tratamento, 22,5 μL de MTT (5 mg.L^{-1} de brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio em PBS) (Sigma Aldrich) foram adicionados a cada poço e incubados por 3 horas na temperatura de 37 °C. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e 150 μL de DMSO foram adicionados a cada poço para solubilizar os materiais. A absorbância de cada poço foi registrada usando um espectrofotômetro de microplaca e a densidade óptica (DO) foi medida em 540 nm. A porcentagem percentual de células de viabilidade foi calculada através da seguinte relação: (células tratadas com DO/células não tratadas com DO)x100.

4.3 DESIGN DOS DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM MULTIESTÍMULOS DE SEGURANÇA (DHMS)

4.3.1 Etapa 1: Preparações das tintas

Baseado em estudos anteriores realizados por Sousa e colaboradores (SOUSA et al., 2016) acerca da escolha do fluído, foi escolhido a mistura de etanol/etileno glicol,

objetivando a suspensão dos híbridos para confecção das tintas. Nesse sentido 3,0 mg dos híbridos foram dispersos em 10 mL da mistura de e etanol/etileno glicol nas proporções 91:9, 93:7, 95:5 e 97:3 , as misturas foram sonicadas durante 30 min (180 W, 40 kHz), obtendo uma suspensão de 0,3 mg. mL⁻¹.

4.3.1.1 Parâmetros de imprimibilidade das tintas

Foram determinados as viscosidades das mesmas desejando obter os parâmetros dentro do imprimível conforme metodologia estabelecida por Brian Derby (DERBY, 2010) e demonstrada no Apêndice A. Na tabela estão parâmetros de imprimibilidade (Z) ($Z > 1$ e $Z < 10$ (faixa imprimível)) adquiridos nas proporções 91:9, 93:7, 95:5 e 97:3 com as misturas escolhidas.

Tabela 2 - Parâmetro de imprimibilidade variando as misturas de Etanol/Etileno glicol.

Misturas	Proporção	Parâmetros de imprimibilidade
Etanol /Etileno glicol	91:9	8,35
Etanol/Etileno glicol	93:7	9,00
Etanol/Etileno glicol	95:5	12,19
Etanol/Etileno glicol	97:3	12,58

Fonte: O autor (2017).

4.3.2 Etapa 2: Confecção dos dispositivos

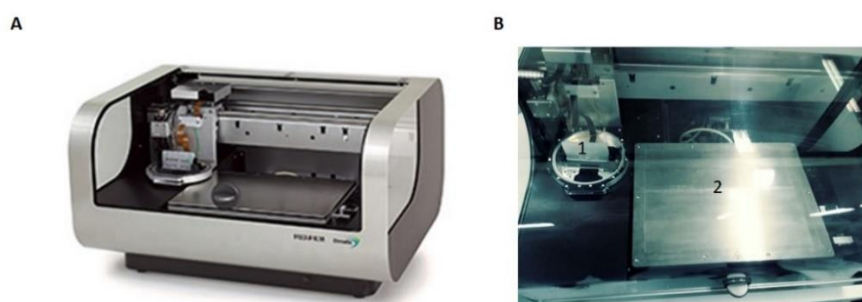
As confecções dos dispositivos foram realizadas por meio das impressões dos híbridos com o método piezoelétrico, obtida na impressora do tipo *DoD* (*Drop-on-Demand*) de marca *Dimatix Materials Printer 2800* (DMP 2800, Fujifilm Inc.) (Figura 29). Essa impressora aciona a tinta por intermédio de um dispositivo piezoelétrico e, portanto, o material é liberado por meio da alta frequência gerada a partir da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) para o jateamento de materiais fluidos a temperatura ambiente consequentemente sem danos térmicos, em qualquer substrato e/ou aos materiais fluidos.

Para realizar as impressões, as tintas foram introduzidas individualmente em cartucho descartável DMC-11610 (Figura 28 B1) com capacidade de 1,5 mililitros,

contendo 16 bicos com 21 μm de diâmetro cada, linearmente espaçados a 254 μm , e cujo volume de cada gota ejetada na impressão pode variar de 1 a 10 picolitros. Os cartuchos preenchidos com 1mL dos fluídos, foram submetidos a uma tensão de ejeção da gota de 23 V nos 16 bicos ejetores, que tiveram sua onda de ejeção otimizada especificamente para este fluido. As impressões ocorreram sobre o filme plástico adesivo transparente de polipropireno biorientado (BOPP) da marca Marterprint®, todas as impressões foram realizadas sobre este substrato empregando a técnica *Drop-on-demand (DoD)* à temperatura ambiente.

Nas Tabelas 3 e 4 encontram-se os parâmetros usados nos cartuchos para a impressão, vale ressaltar que as duas tintas foram impressas sob a mesma condição.

Figura 28 - A) Impressora *Dimatix Materials Printer 2800* (DMP 2800, Fujifilm Inc.); B) (1) cartuchos descartáveis (DMC-11610); (2) bandeja de impressão com o substrato fixo sob vácuo.



Fonte: O autor (2017).

Tabela 3 - Parâmetros utilizados nos cartuchos da impressão e limpeza para os compostos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC.

Parâmetros	MCM48-EuBTC	MCM48-EuDAMIC
DDP [V]	15	
Fmax [kHz]	20	
Temperatura do cartucho [°C]	30	
Ciclos de limpeza (spt-spt)	3 segundos de purga após 25 ejeções	
Temperatura da placa [°C]	28	
Tempo de espera entre camadas subsequentes (< 10 camadas) [s]	90 segundos por camada	
Tempo de espera entre camadas subsequentes (< 20 camadas) [s]	120 segundos por camada	

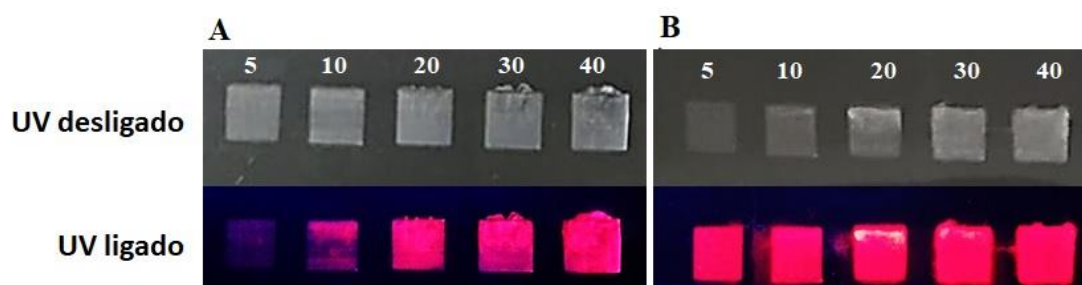
Fonte: O autor (2017).

Tabela 4 - Parâmetros para algoritmos de controle.

Fase de controle	Nível	Declíve	Duração
DDP constante	3,584 μ s	9,472 μ s	26,816 μ s
Ejeção do fluido	5,056 μ s	20,416 μ s	26,816 μ s

Fonte: O autor (2017).

O número de camada impressas variou entre 5 e 40 grupos (Figura 29) e o intervalo entre as impressões foi de 90 s nas primeiras 10 camadas e 120 s acima de dez camadas, para melhor evaporação do solvente.

Figura 29 - Híbridos A) MCM48-EuBTC e B) MCM48-EuDAMIC em 5, 10, 20, 30 e 40 camadas sobre o substrato BOPP

Fonte: O autor (2017).

Após escolhido o número de camada de impressão, foram confeccionados os dispositivos a partir da impressão das tintas contendo os híbridos. O dispositivo BSTR foi impresso com a tinta contendo o híbrido MCM48-EuBTC e o dispositivo UFPE foi obtido a partir da tinta com MCM48-EuDAMIC (Figura 30).

Figura 30 - Dispositivo híbrido com multiestímulo de segurança (DHMS) confeccionados a partir da impressão das tintas contendo os híbridos MCM48-EuBTC (dispositivo BSTR) e MCM48-EuDAMIC (dispositivo UFPE)

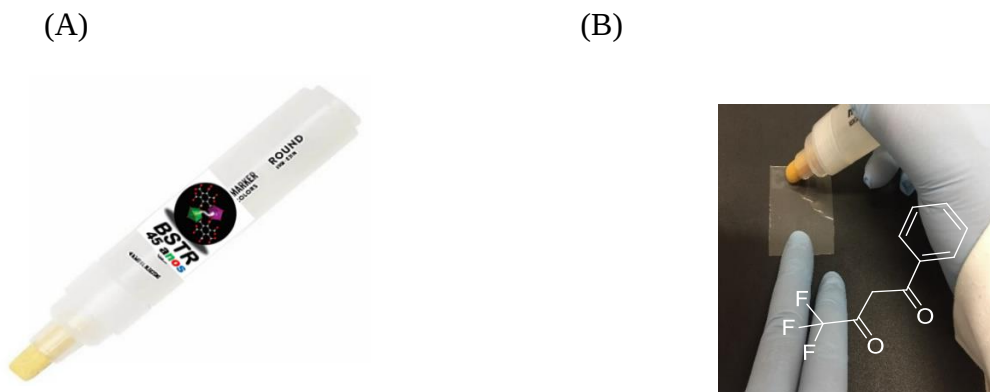


Fonte: O autor (2017).

4.3.3 Etapa 3: preparação do agente revelador

O agente químico revelador na nona etapa consistiu de uma solução etanólica de 3 mM de 4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA), com pH corrigido para 6 com solução aquosa de hidróxido de sódio a 5%. Essa solução foi armazenada em uma caneta marcador Montana® Mtn Marker com ponta de 8 mm (Figura 31), para posterior imersão no dispositivo confeccionados a partir da impressão dos híbridos impressos no substrato BOPP.

Figura 31 - (A) Caneta marcador Montana® Mtn Marker com ponta de 8 mm para imersão do BTFA (reagente revelador). (B) Adição do BTFA (agente revelador) com a caneta marcador no dispositivo.



Fonte: O autor (2017).

4.3.4 Etapa 4: Avaliação cinética da reversibilidade dos híbridos impressos

A reversibilidade do material impresso foi realizada a partir do estudo cinético dos dispositivos. Para este estudo, foi monitorada a excitação em 335 nm e a emissão em 612 nm (região hipersensível do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)) no dispositivo. O impresso foi exposto a temperatura $\sim 70^\circ\text{C}$ através do soprador térmico por aproximadamente 2 segundos, para ocorrer o *quenching*, o ciclo foi repetido até a observação sublimação do β -dicetona nos híbridos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações foram realizadas em duas etapas: a primeira dos híbridos e a segunda dos dispositivos, os quais foram utilizadas as seguintes técnicas:

4.4.1 Análise termogravimétrica-TGA

As análises foram realizadas no equipamento fabricado pela Shimadzu modelo DTG-60H com os parâmetros da análise no intervalo de 10°C por minuto em atmosfera de nitrogênio.

4.4.2 Difração de raios-X de pó

As medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo RINT 2000/PC, que utiliza radiação K_α do Cu. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo angular $2\theta = 1-8^\circ$, em módulo de varredura contínuo com passo de $0,01^\circ$, com velocidade de 1 min com tempo de contagem de 1 segundo.

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho transformada em fourier (FTIR)

As análises na região do infravermelho foram realizadas no aparelho de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ com acessório de UATR) Acessório Universal de Amostragem com braço de pressão) os espectros tiveram resolução de 2 cm^{-1} a 32 acumulações. As medidas foram realizadas a temperatura

ambiente no Laboratório de Combustíveis (LAC), no Departamento de Engenharia Química (DEQ), da UFPE.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo Mira Tescan modo de alto vácuo operando a 20 kV. As imagens do MCM48 dos híbridos (MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC) foram obtidas a uma magnificação de 55 mil vezes cada. Os dispositivos DHMS 1 e 2 tiveram magnificação de 229 vezes e 104 mil vezes no SEM operando a 15 kV.

4.4.5 Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poros

O equipado do modelo micromeritics ASAP 2420, possui 12 estações independentes de tratamento de amostras e 6 estações de análises que funcionam simultaneamente. No modelo empregado é possível realizar área de superfície BET, isotermas de adsorção e dessorção, área de superfície de Langmuir, volume total de poros, área e volume de mesoporos BJH.

4.4.6 Espectroscopia de fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes (espectros de excitação e emissão, e tempo de vida) dos compostos estudados neste trabalho foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Os dados foram coletados em um ângulo de 90°, em relação ao feixe de emissão.

4.4.7 Espectroscopia de Raman ressonante

As análises foram empregadas no espectrômetro Raman Senterra (Bruker) com laser de 532 nm. Potência 10 mW, abertura slit 50x1000 um e objetiva 4x e a resolução 9-15 cm⁻¹ entre as faixas: 50 – 4400 cm⁻¹; condições de 5 e tempo de integração de 1 segundo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados e as discussões são representados em duas partes: a primeira parte, intitulada “*Design dos híbridos*”, refere-se às caracterizações dos passos das sínteses dos híbridos, apresentadas nas etapas 1 a 6 na seção experimental, e à avaliação da viabilidade celular dos compostos. Na segunda parte, são apresentados os resultados das confecções dos dispositivos com aplicações forenses a partir dos híbridos impressos, a qual foi intitulada “*Design dos Dispositivos Híbridos com Multiestímulos de Segurança (DHMS)*”.

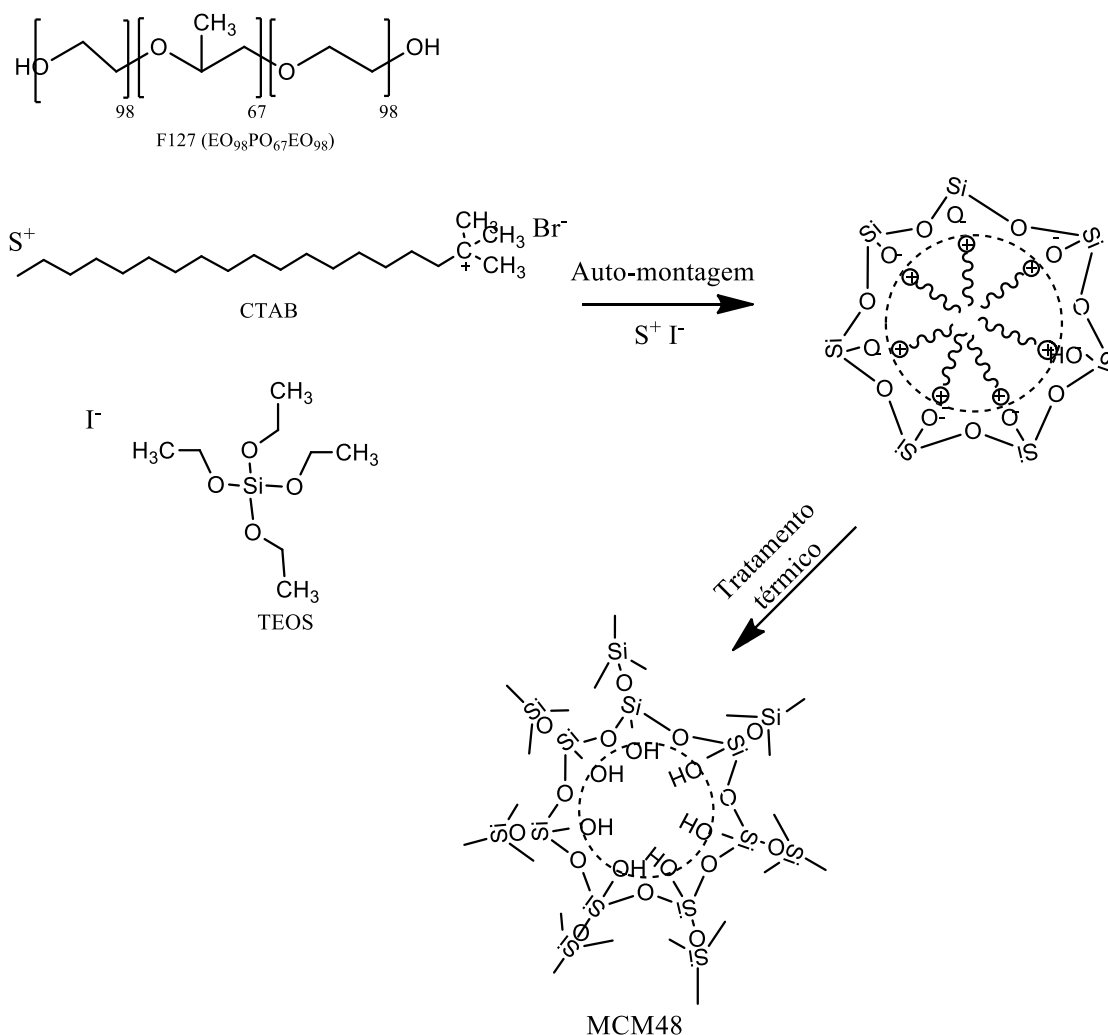
5.1 PARTE I: *DESIGN* DOS HÍBRIDOS

5.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS NANOESFERAS DE SÍLICA DO TIPO MCM48

Na reação da sílica mesoporosa, o surfactante (CTAB) age como molde da reação, formando micelas, nas quais ocorrem a policondensação da sílica. A reação se processa em meio alcalino, em que o óxido de silício possui cargas negativas (I^-) e o CTAB carga positiva (S^+). Dessa maneira, as interações entre as duas espécies ocorrem por meio eletrostático (S^+I^-). Assim, os compostos água, etanol, TEOS e CTAB envolvem um meio cooperativo, no qual promovem interação eletrostática entre os íons inorgânicos, e o surfactante determina a mesofase tridimensional obtida na reação (Figura 32)(FECHETE et al., 2011).

O F127 atua como molécula espaçadora. Esse composto se dissolve na região hidrofóbica das micelas, controlando o tamanho dos poros que se formam aproximadamente entre 2 e 10 nm. Esse processo é finalizado com o envelhecimento da nanopartícula, etapa em que foi feita sob aquecimento a 70 °C por 24h (FECHETE et al., 2011; COLILLA; GONZÁLEZ; VALLET-REGÍ, 2013; SOLER-ILLIA et al., 2002; HOFFMANN et al., 2006 e FIROUZI et al., 1995).

Figura 32 - Mecanismo de formação da nanoesfera MCM48.



Fonte: Adaptado de Fechete e colaboradores (2011).

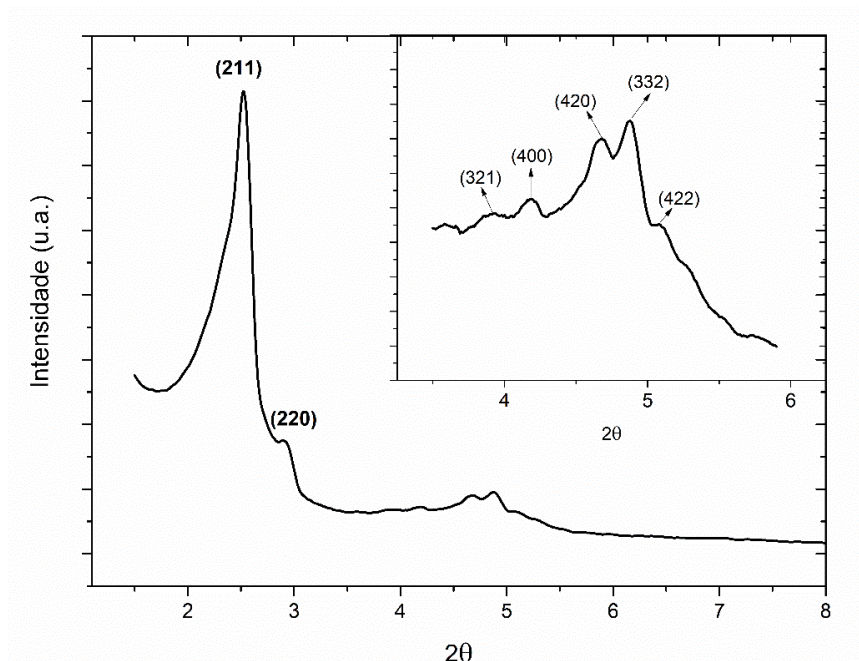
5.2.2 Caracterizações das nanoesferas de sílica do tipo MCM48

Os materiais mesoporosos como MCM48 apresentam unidades de nanoescalas como mesoporos e podem ser chamados de materiais meso estruturados (SUH et al., 2009). Devido à nanoescala ordenada, esses materiais exibem picos mais ou menos distintos (reflexões) na região de difração de ângulo baixo (SOLOVYOV, 2013; SOLOVYOV et al., 2005; KRESGE et al., 1992 e ARMATAS e KANATZIDIS, 2006).

Na Figura 33 é mostrado o espectro de difração de raio X de pó em baixo ângulo (1-8° 2θ) do MCM48. Os resultados revelaram que o material obtido apresentou picos de difração (211, 220, 321, 400, 420, 332 e 422) característicos da sílica do tipo MCM48.

Esses parâmetros estão de acordo com estudos anteriores, apresentados na seção 2.4 na página 39.

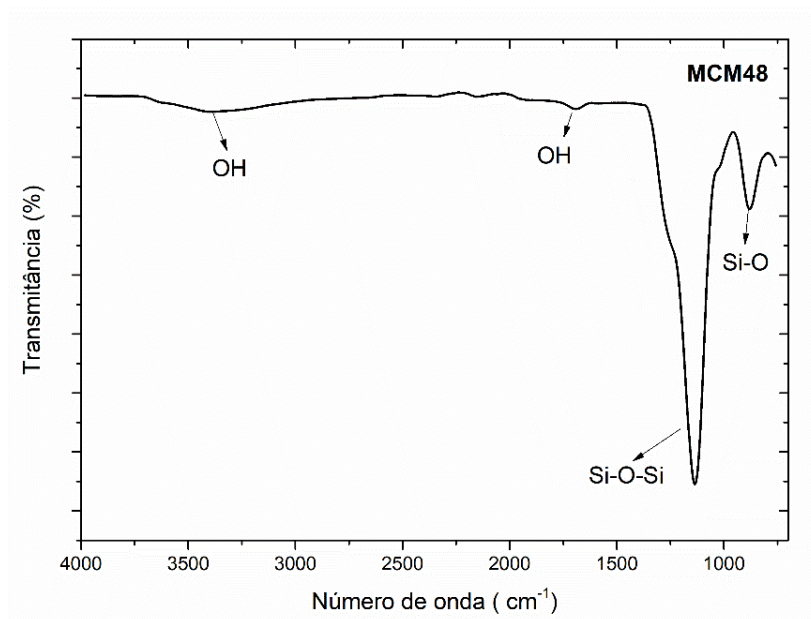
Figura 33 - Difração de Raios X de pó do MCM48.



Fonte: O autor (2015).

Os espectros de infravermelho do MCM48 estão apresentados na Figura 34. No espectro são observados bandas nas regiões de 1132 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação do grupo siloxano $\delta(\text{Si-O-Si})$, e banda em 875 cm^{-1} da ligação Si-O. Nas regiões 3500 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} , são bandas referentes às vibrações das moléculas de água, indicando a presença de grupos hidroxila (-OH) na superfície, mas que também podem ser atribuídos à hidroxila do grupo silanol (Si-OH), presente na sílica. (AGHAEI et al., 2014 e GANJI et al., 2014)

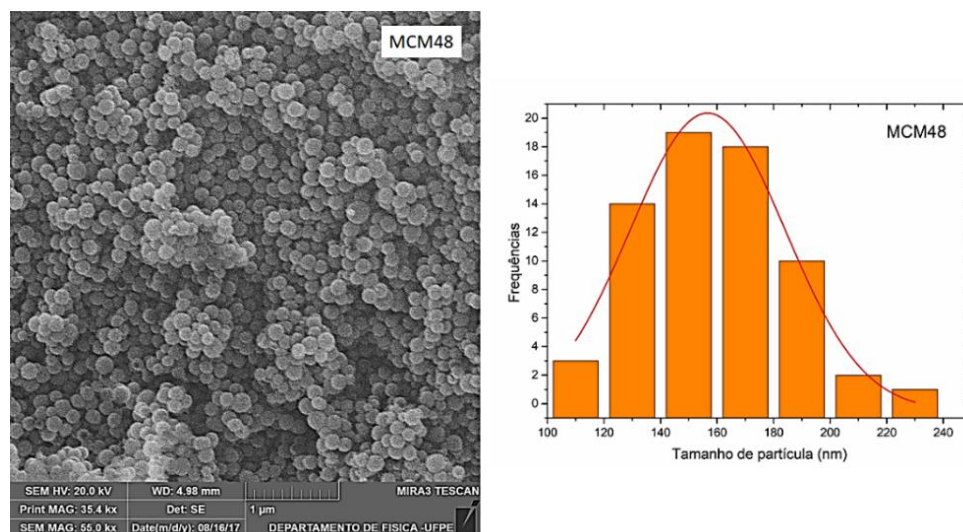
Figura 34 - Espectro de infravermelho do MCM48.



Fonte: O autor (2015).

Na Figura 35 encontra-se a micrografia de varredura do MCM48. A morfologia da sílica mostrou-se esférica, as nanopartículas ficaram com distribuição em torno de 160 nm. Essas características foram esperadas que também são bastante promissoras para a síntese dos materiais híbridos, objetivando impressão. Este fato que será discutido com mais detalhes no decorrer deste trabalho (KIM; CHUNG; LIN, 2010 e AZEVEDO., L.A., 2015) .

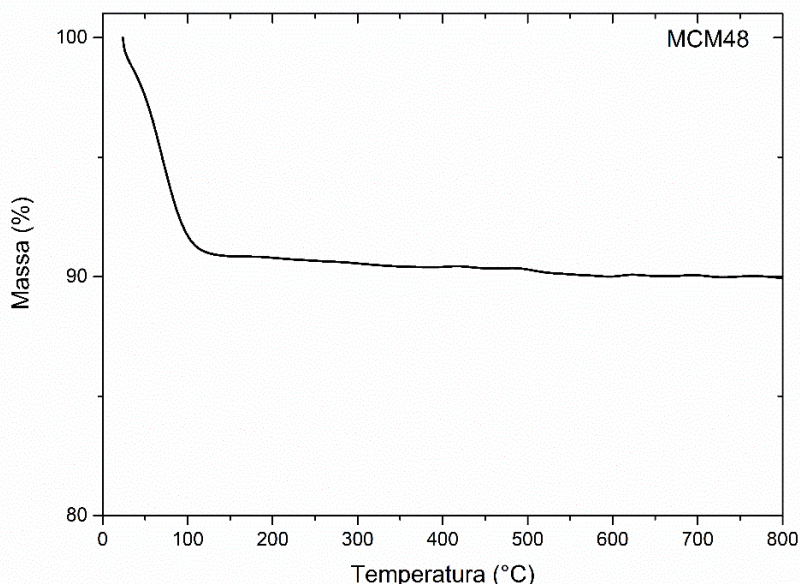
Figura 35 - Micrografia eletrônica de varredura e distribuições do tamanho das partículas do MCM48.



Fonte: O autor (2015).

A curva termogravimétrica (TG) do MCM48 está representada na Figura 36. Na curva TG é visualizada uma etapa de perda de massa até 130°C de aproximadamente 8,8% devido à desidratação da amostra e decomposição dos grupos silanóis.

Figura 36 - Curva termogravimétrica do MCM48 em atmosfera de nitrogênio (N₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.

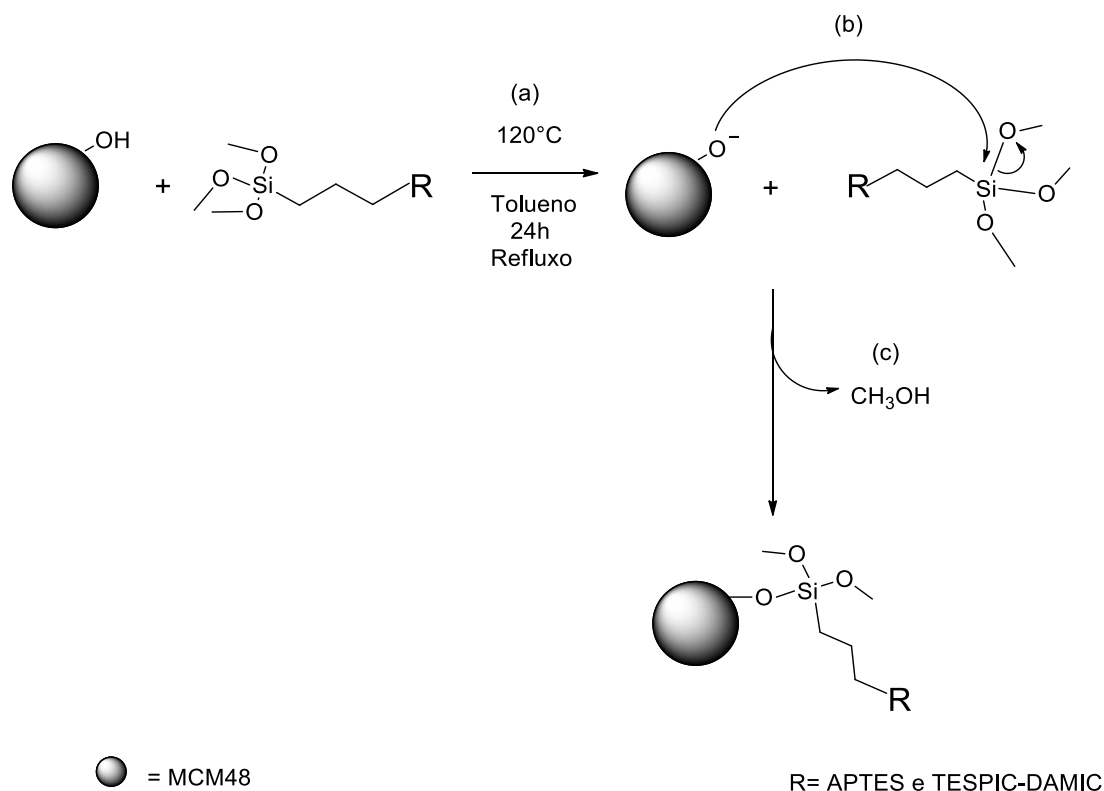


Fonte: O autor (2015).

5.3 MECANISMO DA ADIÇÃO DO APTES OU TESPIC-DAMIC NA SUPERFÍCIE DO MCM48

Os mecanismos de reação do APTES e TESPIC frente ao silanol da sílica já são bem estabelecidos na literatura (BELIAN, 2008; FEIFEL; LISDAT, 2011; HOZHABR ARAGHI; ENTEZARI, 2015; JONKHEIJM et al., 2008; NAWROCKI, 1997; PASTERNAK; AMY; CHABA, 2008). O mecanismo é proposto da seguinte maneira: por meio da temperatura, os grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície do MCM48 são retirados (a), formando grupo (O⁻) e, em seguida, ocorre a reação via SN₂, na qual o nucleófilo ataca o silício do APTES e TESPIC-DAMIC, desprendendo o grupo (-OCH₃), formando o metanol (c) (Figura 37).

Figura 37 - Mecanismo de reação do APTES e o TESPIC-DAMIC frente ao MCM48.

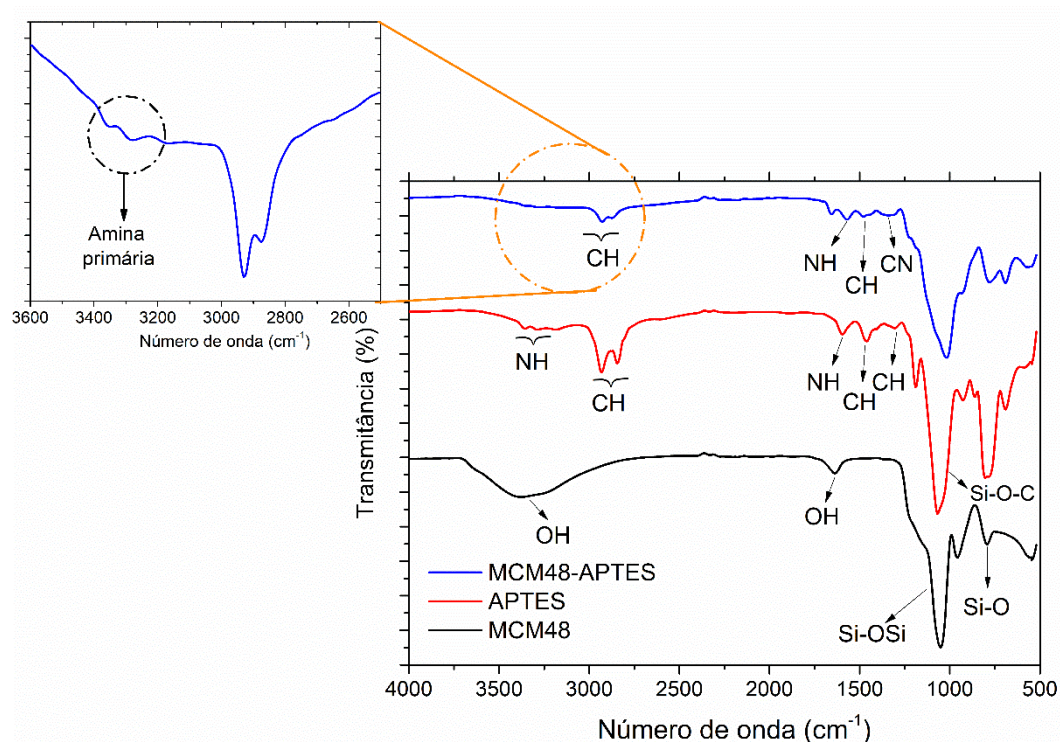


Fonte: O autor (2016).

5.3.1 Caracterizações do aptes e do MCM48-APTES

Na Figura 38 estão os espectros de infravermelho dos compostos APTES puro, MCM48 e do MCM48-APTES. No que se diz respeito ao APTES, surgiram bandas em 2975 cm⁻¹ e 2876 cm⁻¹, o que corresponde às vibrações de estiramento (C-H), e duas bandas entre 3300 á 3500 cm⁻¹ que se relaciona às vibrações dos grupos (N-H) típico de aminas primárias. Em 1600 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ estão presentes as bandas relativas às deformações das ligações (N-H) e (C-H), respectivamente (MAJOUL; AOUIDA; BESSAÏS, 2015). O MCM48-APTES apresentou bandas nas regiões entre 2750 cm⁻¹ a 3500 cm⁻¹ associada ao grupo (-CH₂). Nesse resultado destacam-se as presenças das bandas referentes as aminas primárias, entre as regiões em 3100- 3500 cm⁻¹, sugerindo a presença do APTES no MCM48. Essas bandas ajudarão nas elucidações posteriores na confecção do híbrido.

Figura 38 - Espectro de infravermelho dos compostos APTES, MCM48 e MCM48-APTES.



Fonte: O autor (2016).

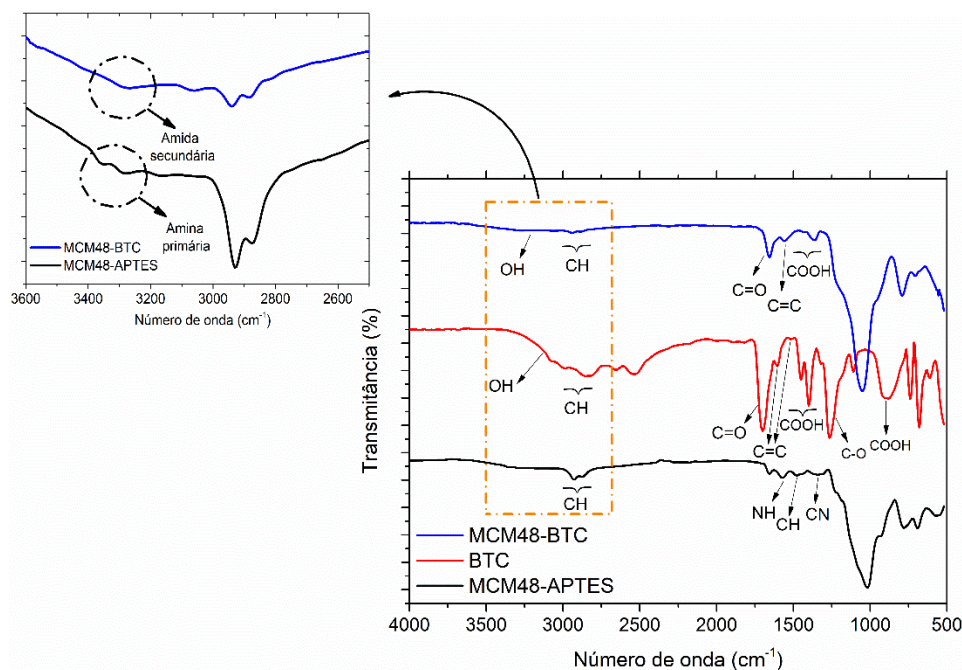
A curva de TG do MCM48-APTES está apresentada na Figura 39. Os eventos da sílica funcionalizada são visualizados em duas etapas, a primeira com perda de massa de 11,7% no intervalo de 30 a 120 °C atribuída à desidratação da amostra. Após a desidratação, a amostra se manteve estável até 235 °C. A partir dessa temperatura se inicia o segundo evento que apresentou perda de massa de 14,2%, o qual foi monitorado até 660°C, essa perda pode ser atribuída a decomposição do APTES presente na sílica (DEAN et al., 1994).

5.4.1 Caracterizações do BTC e do híbrido MCM48-BTC

Os espectros de infravermelho dos compostos BTC e MCM48-BTC estão na Figura 41. Analisando as atribuições do BTC, o espectro exibe bandas na região de 2660-2400 cm^{-1} devido estiramentos do grupo (OH-) do ácido. A ligação da carbonila (C=O) do ácido carboxílico é observado em 1710 cm^{-1} , e a ligação (C=C) do anel aromático em 1600 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} . Nas regiões de 1455 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} é possível observar, respectivamente a assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s) da ligação COOH e em 904 cm^{-1} e a deformação (COOH) fora do plano (MAITI et al., 2015 e SOUZA, 2008).

No espectro do MCM48-BTC foi possível observar os picos correspondentes as ligações (C=O) do ácido carboxílico em 1655 cm^{-1} , a ligação (C=C) do anel aromático em 1560 cm^{-1} os picos da ligação (COOH) em 1435 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, é possível observar em 1132 e 875 cm^{-1} bandas relacionadas as vibrações (Si-O-Si) e (Si-O), correspondentes ao MCM48. A ligação entre o BTC e o APTES foi acompanhada pelo desaparecimento de duas bandas correspondente da amina primária do APTES, na região entre 3300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Após a reação, as duas bandas desapareceram surgindo uma banda na região de 3300 cm^{-1} (inserte Figura 41), essa nova banda corresponde a amida secundária, confirmando a ligação entre o BTC e o APTES, corroborando com o mecanismo proposto na Figura 40.

Figura 41 - Espectro de infravermelho dos compostos MCM48-APTES, BTC e MCM48-BTC.

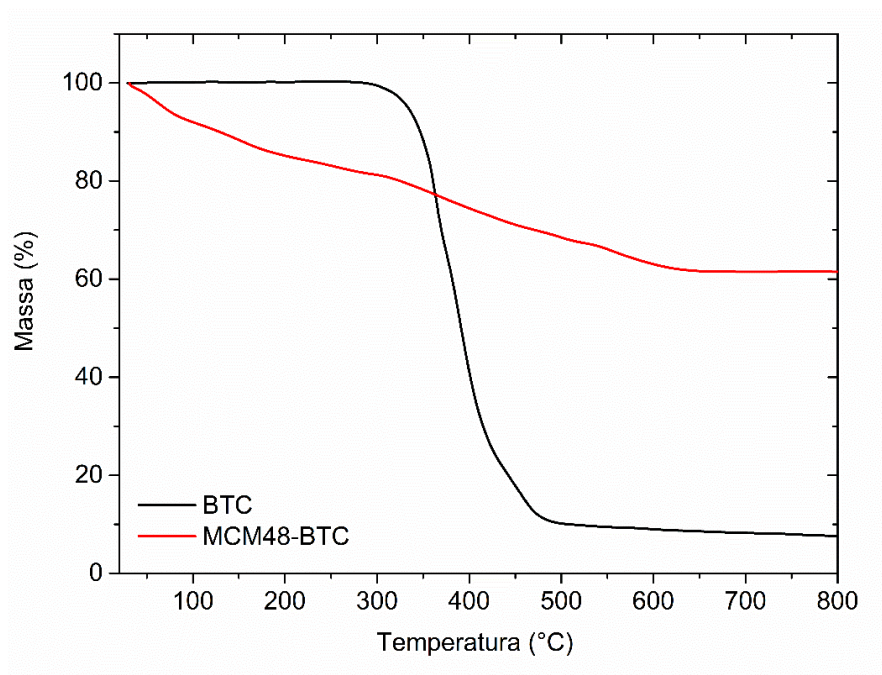


Fonte: O autor (2016).

As curvas de TG do ácido trimésico (BTC) estão apresentados na Figura 42. A curva de TG evidenciou que o composto se mantém estável até a temperatura de 284 °C, região de início do ponto de fusão, pois está de acordo com MAITI, S., 2015. Após o início da fusão, houve o segundo evento com perda de massa de 91,3% até 640 °C, cujo perfil demonstrou que o BTC sofreu sublimação nesse evento.

Os eventos do TG para o MCM48-BTC três eventos foram indicados em perdas de massa. O primeiro evento ocorreu entre 25 a 121 °C, com perda de massa de 9,5% atribuída à desidratação do material. O segundo evento foi registrado entre 262,2 °C e 533 °C, e o terceiro evento em 533 °C até 700 °C. Esses dois últimos eventos estão relacionados à decomposição da fase orgânica (agente silano e ligante) presente no MCM48.

Figura 42 - Curva termogravimétrica do BTC e do MCM48-BTC em atmosfera de nitrogênio (N₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.

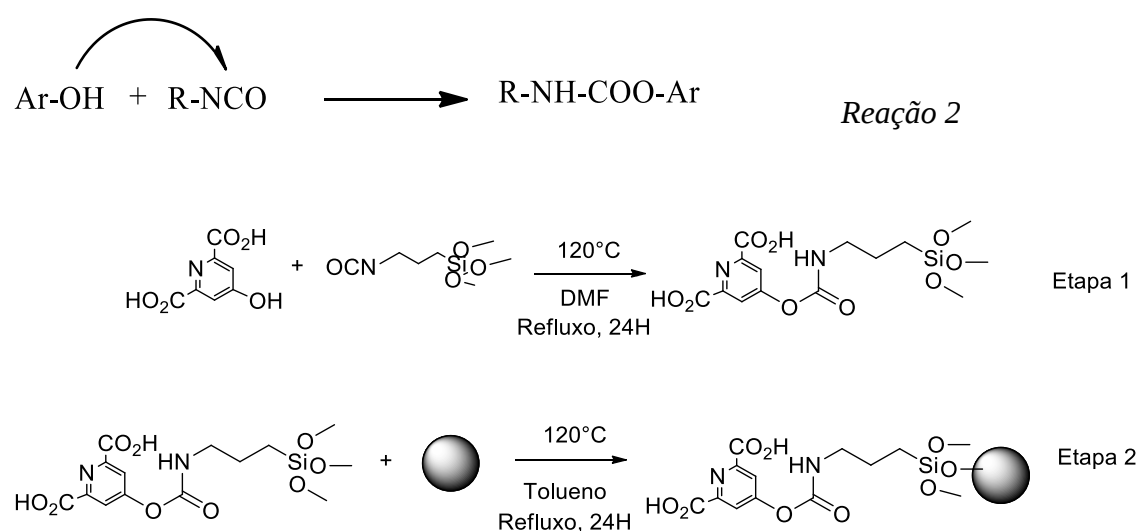


Fonte: O autor (2016).

5.5 MECANISMO DE OBTENÇÃO DO HÍBRIDO MCM48-DAMIC

A reação do TESPIC com o ácido quelidâmico (DAMIC), quarta etapa, é proposta por uma reação direta, na qual o ataque nuclefílico acontece no carbono da carbonila do isocianato (NCO), em consequência desse carbono ser mais suscetível ao ataque nucleofílico, como pode ser visto no esquema da Figura 43 (*reação 2*) (NORMAN, L. et al. 1976).

Figura 43 - Etapas de reação de obtenção do híbrido MCM48-DAMIC.



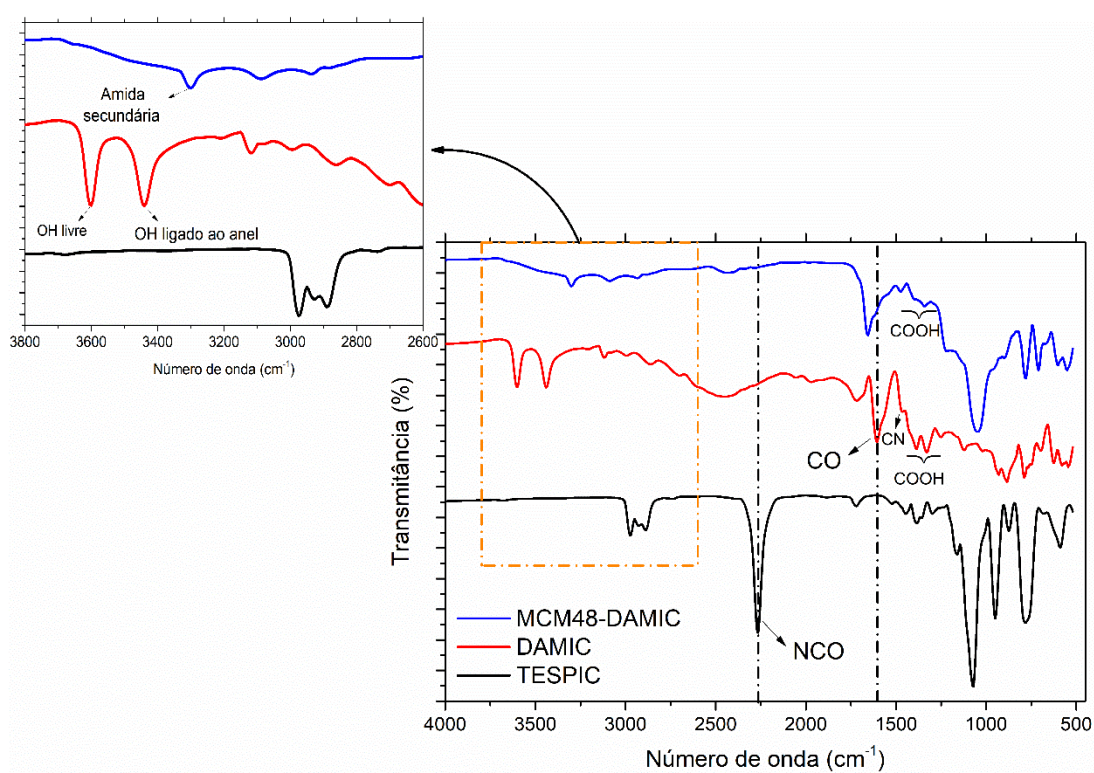
Fonte: O autor (2016).

5.5.1 Caracterizações do TESPIC, DAMIC e do híbrido MCM48-DAMIC

As bandas do espectro no infravermelho dos compostos TESPIC, ácido quelidâmico (DAMIC) e do MCM48-DAMIC, estão apresentadas na Figura 44. No espectro do DAMIC, as bandas em 3600 e 3445 cm^{-1} estão atribuídas ao (OH) livre e ligado ao anel aromático, respectivamente. A ligação (C=O) do ácido carboxílico é observado em 1600 cm^{-1} , a banda assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_{s}) do (COO^-) encontram-se nas regiões em 1400 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} , respectivamente. As bandas relacionadas aos estiramentos da ligação (C=N) e da ligação (C=C) do anel aromático surgiram em 1470 -1335 cm^{-1} . (LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. 2005 e SOUZA, E. R. S. 2008.).

O espectro no infravermelho do TESPIC (Figura 44) apresentou banda forte e intensa na região em 2270 cm^{-1} do grupo isocianato (NCO). A reação do TESPIC com o DAMIC foi acompanhada pelo desaparecimento dessa banda, assim como pelo desaparecimento do (OH) livre e ligado ao anel, com um surgimento da nova banda em 3300 cm^{-1} correspondente a amida secundária (inserte Figura 44). Evidências relevantes acerca da ligação entre o TESPIC e o DAMIC como sugerida na Figura 43.

Figura 44 - Espectro de infravermelho dos compostos DAMIC, MCM48-TESPIC e MCM48-DAMIC.

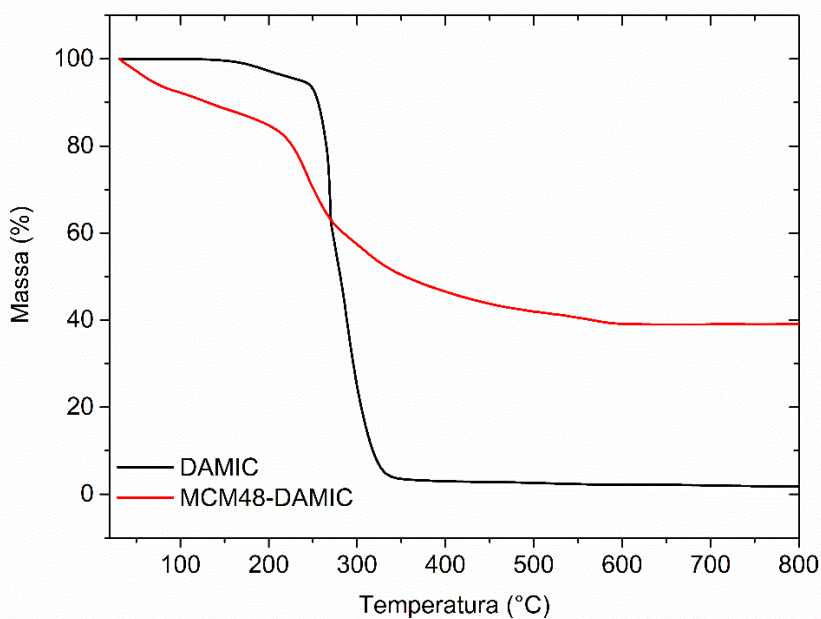


Fonte: O autor (2016).

As análises termogravimétricas para o ácido quelidâmico (DAMIC) e do híbrido MCM48-DAMIC encontram-se na Figura 45. Iniciando a análise do DAMIC, seu perfil apresentou estabilidade entre o intervalo de 30 a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, nesta última temperatura ocorreu início da fusão do composto com perda de massa de 4,5 %. O segundo evento foi registrado a partir da temperatura de $244,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 91,974 % que de acordo com o perfil, demonstrou que o ligante sofreu sublimação.

Os eventos do TG para o MCM48-DAMIC indicaram dois eventos de perdas de massa. O primeiro entre 30 a 105 °C, com perda de massa de 6,4%, decorrente da desidratação do material. O segundo evento foi registrado entre 210 °C a 688 °C, com perda de massa de 44,74 %, atribuído a decomposição da fase orgânica (agente silano e ligante) presente no MCM48.

Figura 45 - Curva termogravimétrica do DAMIC e do MCM48-DAMIC em atmosfera de nitrogênio (N₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.



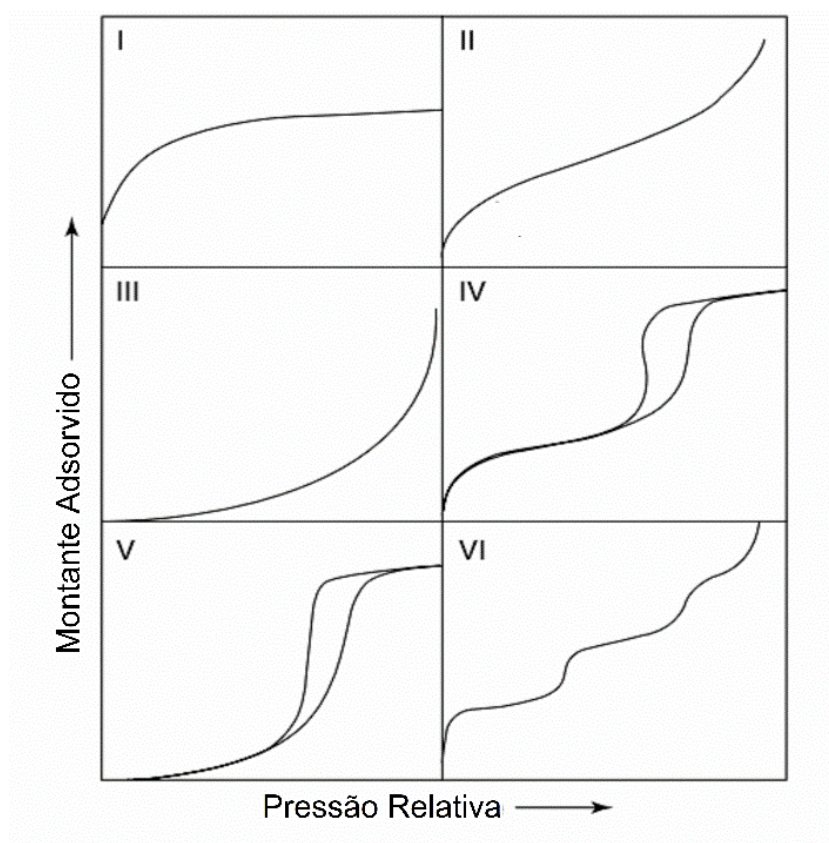
Fonte: O autor (2016).

5.6 ANÁLISES DE POROSIOMETRIA DOS COMPOSTOS MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC E MCM48-DAMIC

A Figura 46 mostra os tipos de isotermas segundo a classificação da IUPAC, os materiais do tipo I se caracterizam por percorrerem o mesmo caminho e são perfis para materiais microporosos; os do tipo II são característicos para materiais não porosos ou macroporosos; nos do tipo III, caracterizam-se aqueles poucos porosos, e há uma interação baixa entre o gás e o sólido. Já os materiais mesoporosos são classificados como tipo IV, e esse perfil é o encontrado no MCM48 (Figuras 46 e 47). Ele descreve a adsorção

por adsorventes com mesoporos, em que se apresenta a condensação no interior dos poros. Assim surge uma histerese, e a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção, entre os ramos de adsorção e dessorção na isoterma, como representado. O perfil tipo V se diferencia do tipo IV porque há pouca interação do gás com o sólido, com isso não ocorre condensação de materiais dentro dos poros (Figura 46). Por fim, na isoterma tipo VI multicamadas do gás são adsorvidos na superfície do sólido não poroso (SCHUMACHER et al., 2000; ROBERTSON et al., 2016 ; AMGARTEN, 2006 e RODRIGUES, 2013).

Figura 46 - Tipos de isotermas.

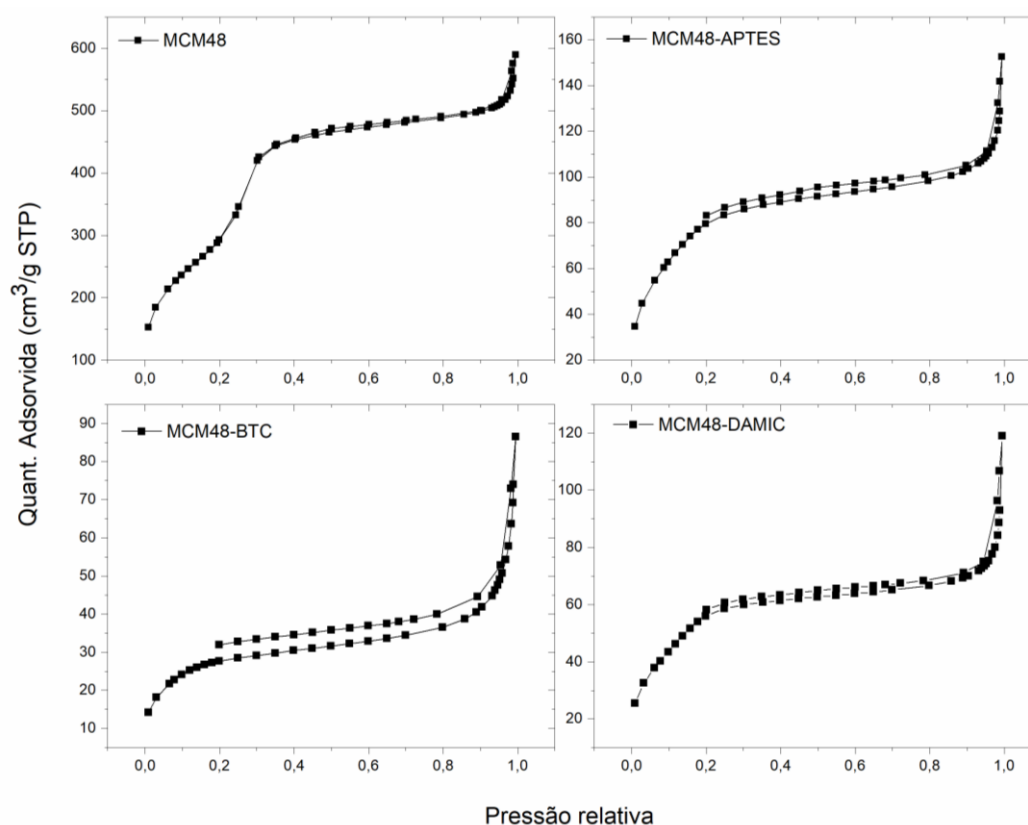


Fonte: Adaptado de Neimark, A. V (2008).

Na Figura 47 estão as análises de porosimetria dos compostos MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC. A forma da isoterma para o MCM48 é do tipo IV (Figura 46), característica para materiais mesoporosos (apresentam tamanho de poros entre 2-50 nm).

A histerese estreita do perfil da isoterma do MCM48, indica que os poros apresentam tamanhos em torno de 4 nm ao longos dos canais, tamanhos esperados para esse tipo de sílica (AMGARTEN, 2006; SCHUMACHER et al., 2000; RODRIGUES, 2013; ROBERTSON et al., 2016 e KRUK et al., 2005). Nos materiais MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC (Figura 47), surgiram histereses maiores. Esse perfil significa que houve condensação no interior dos poros, e assim surge uma histerese entre os ramos de adsorção e desorção na isoterma indicando depósito no interior dos poros, um forte indício de que os compostos orgânicos estão ligados nas paredes dos poros da sílica.

Figura 47 - Isotherma da sorção do nitrogênio dos compostos MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC.



Fonte: O autor (2017).

Na Tabela 5 estão representados os volumes dos poros e as áreas de superfícies, resultados da avaliação da isoterma da adsorção e dessorção do nitrogênio nos materiais.

Usaram-se métodos BJH para o volume dos poros e BET para a área da superfície. Os resultados revelaram que o volume de poro específico e a área superficial específica diminuíram nos materiais MCM48-APTES, MCM48-BTC E MCM48-DAMIC.

Tabela 5 - Volume de poros e área de superfície dos compostos MCM48, MCM48-APTES, MCM48-BTC e MCM48-DAMIC.

Material	BET Surface área m²/g	Tamanho de poros em nm 4V/A BET
MCM48	1070.64	3,23
MCM48-APTES	306.57	2,67
MCM48-BTC	100.70	0,97
MCM48-DAMIC	216.69	2,75

Fonte: O autor (2017).

5.7 CARACTERIZAÇÕES DOS HÍBRIDOS MCM48-EUBTC E MCM48-EUDAMIC

5.7.1 Rendimento do íon európio nas amostras MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC, a partir das titulações complexométricas nos sobrenadantes.

As quantificações do íon európio complexado nos materiais foram realizadas, de forma indireta, através dos sobrenadantes, via titulação complexométrica com EDTA (0,01 mol.L⁻¹) (Tabela 6), obtendo o rendimento de európio trivalente (Eu³⁺) complexado no híbrido.

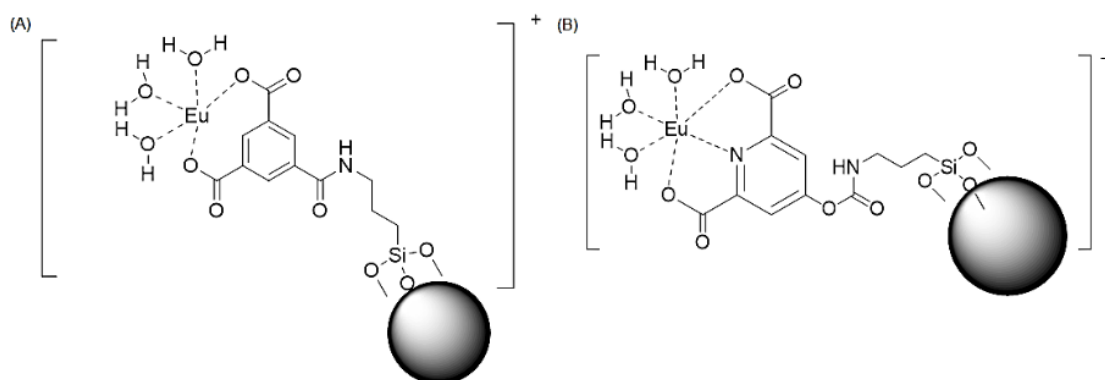
Tabela 6 - Rendimento da complexação do íon európio trivalente nos híbridos a partir da quantificação dos sobrenadantes na reação.

Material	Quantidade em mmol de Eu^{3+} adicionado	Quantidade em mmol de Eu^{3+} complexado nos híbridos	Rendimento % (Eu^{3+}) complexado
MCM48-EuBTC	0,1	0,025	25
	0,2	0,096	48
	0,3	0,088	29
MCM48-EuDAMIC	0,1	0,044	44
	0,2	0,115	57,5
	0,3	0,114	38

Fonte: O autor (2016).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, da complexação (ligante/íon), evidenciou melhor resultado para as amostras contendo 0,2 mmol de íon európio trivalente (Eu^{3+}). Os resultados mostraram o melhor rendimento para o híbrido o híbrido com o ligante DAMIC, porque este ligante apresenta um anel piridínico, havendo maior afinidade com o Eu^{3+} (LIMA; MALTA; ALVES, 2005). Na Figura 48, é sugerida uma possível estrutura para os híbridos, baseados em evidências como sugeridas nas reações 1 e 2 das Figuras 40 e 43 e nos resultados apresentados no infravermelho, neste houve evidências atraentes entre as ligações dos ligantes (BTC e DAMIC) com os agentes silanos, APTES e TESPIC, respectivamente.

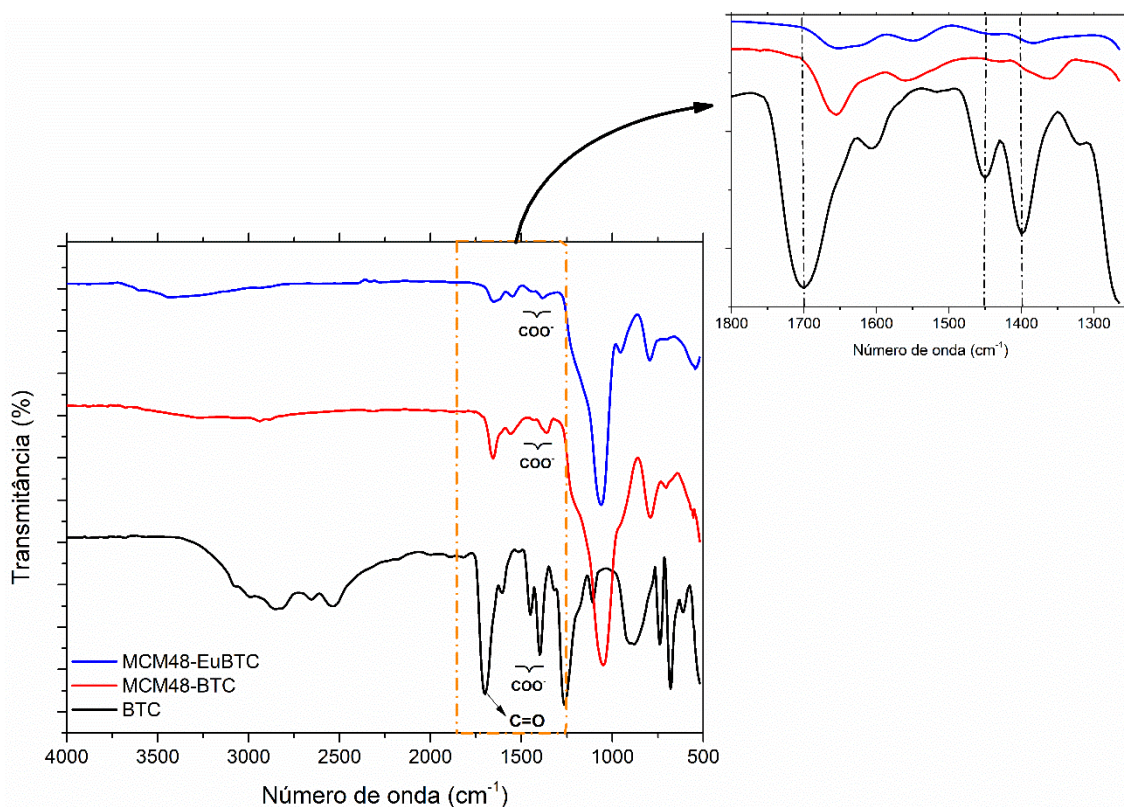
Figura 48 - Ilustrações dos híbridos dos materiais MCM48-EuBTC (figura (A)) e MCM48-EuDAMIC (figura (B)).



Fonte: O autor (2016).

O espectro de infravermelho do MCM48-EuBTC encontra-se na Figura 49. Os resultados evidenciaram o deslocamento da banda referente a ligação (C=O) de 1700 cm^{-1} no BTC para 1655 cm^{-1} no MCM48-BTC e 1653 cm^{-1} no MCM48-EuBTC. Nos espectros os estiramentos assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_s) das ligações (COO^-) foram: para o BTC em 1455 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , no MCM48-BTC em 1430 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} e no híbrido MCM48-EuBTC em 1445 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} , respectivamente. Esses deslocamentos podem ser um forte indicativo da coordenação do íon európio nesses grupos (MAITI, SANDIPAN et. al., 2015 e SOUZA., E.R., 2008).

Figura 49 - Espectros de infravermelho dos compostos BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC.



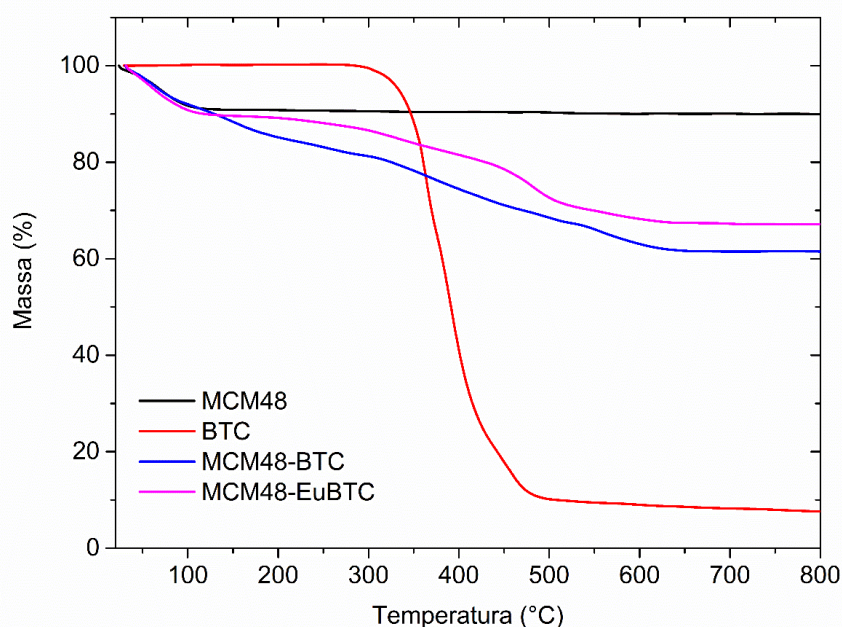
Fonte: O autor (2016).

As análises de termogravimétrica do híbrido MCM48-EuBTC estão representadas na Figura 50. Analisando os eventos no TG, observaram-se três etapas de perda de massa. A primeira entre 30 a $124\text{ }^{\circ}\text{C}$, com 9,5% de perda, semelhante ao observado no composto MCM48-BTC na Figura 42. O segundo evento ocorreu entre $213\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $390,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ com perda de massa de 6,9 %. O terceiro evento surgiu a partir de $390,5$ e foi até $656\text{ }^{\circ}\text{C}$, com

perda de massa de 14,5%. Esses dois últimos eventos podem estar associados à decomposição da fase orgânica (agente silano e ligante) presentes na estrutura da sílica.

Comparando as análises realizadas no MCM48-BTC, o híbrido MCM48-EuBTC apresentou um ganho na estabilidade térmica, no segundo e terceiro eventos, que pode ser atribuído à complexação do íon európio (Eu^{3+}), essa estabilidade está de acordo com estudos já realizados por Lucena e colaboradores (LUCENA et al., 2017), e complementam os estudos da complexação do íon no ligante.

Figura 50 - Curva termogravimétrica do do BTC, MCM48, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC em atmosfera de nitrogênio (N_2) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.

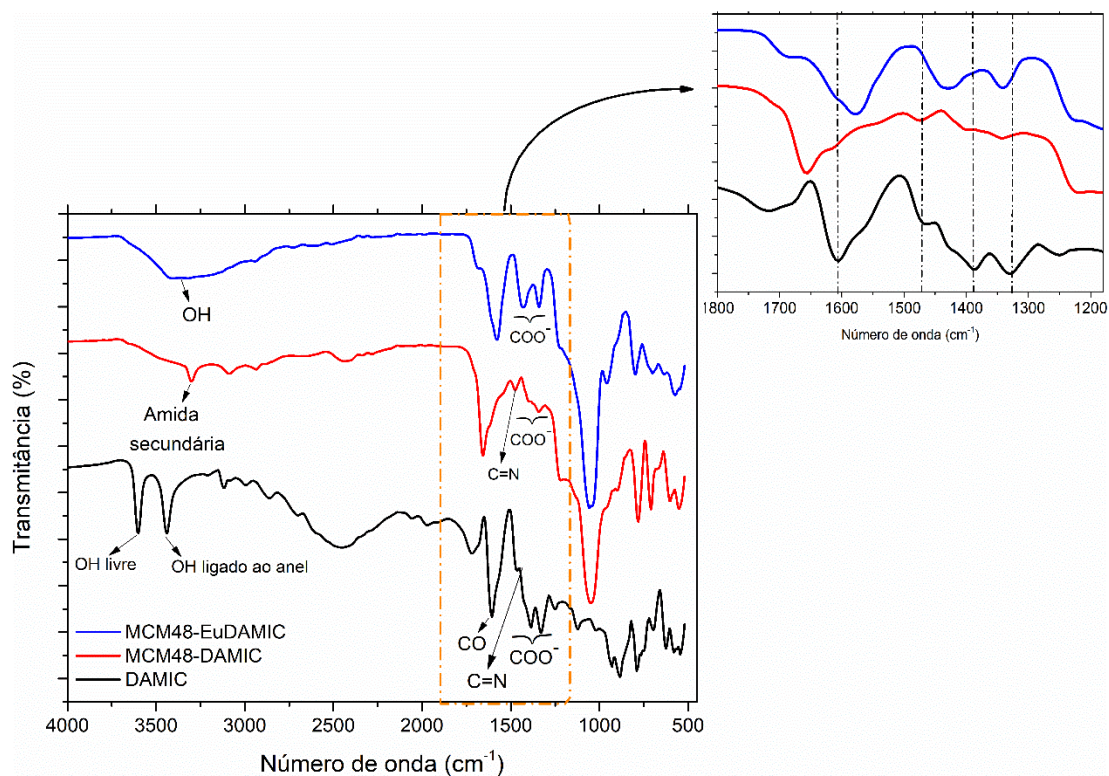


Fonte: O autor (2016).

Na Figura 53 estão os espectros de infravermelho das amostras DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC. A banda ($\text{C}=\text{O}$) foi observada em 1600 cm^{-1} no DAMIC, 1650 cm^{-1} no MCM48-DAMIC e em 1570 cm^{-1} no MCM48-EuDAMIC. Os estiramentos assimétricos (ν_{as}) e simétricos (ν_{s}) das ligações (COOH) surgiram em 1400 cm^{-1} e 1330 cm^{-1} no DAMIC, no MCM48-DAMIC em 1405 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} e no híbrido MCM48-EuDAMIC em 1425 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , respectivamente. Esses deslocamentos podem ser um forte indicativo da coordenação do íon európio nesses grupos. Outro indicativo da complexação do íon európio trivalente foi o desaparecimento

da banda da ligação (C=N) em 1470 cm^{-1} referente ao DAMIC, podendo ser indicativo da coordenação do íon európio como sugerido na Figura 48.

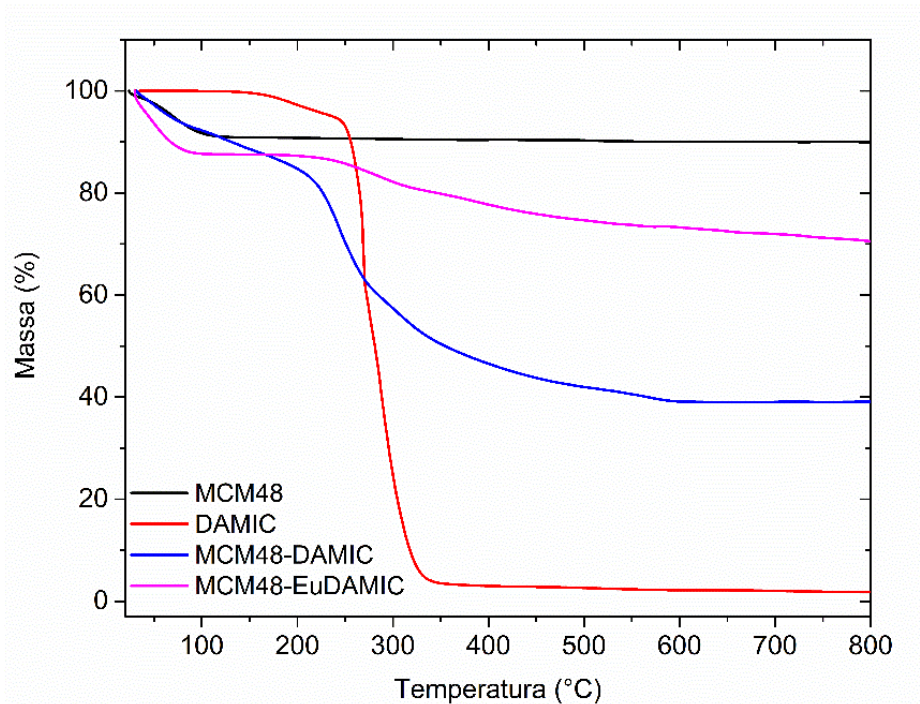
Figura 51 - Espectros de infravermelho dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC.



Fonte: O autor (2016).

As análises de termogravimétrica para o híbrido MCM48-EuDAMIC estão representadas na Figura 52. Analisando os eventos observaram-se três etapas de perda de massa. A primeira entre 30 e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de 10,9%, semelhante ao observado no híbrido MCM48-DAMIC na Figura 45. O segundo evento, que ocorre entre $198\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $324\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 6,4 %, que pode estar associado à decomposição da fase orgânica (agente silano e ligante) presente estrutura da sílica, e no terceiro evento surgiu a partir de $324\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 9,56%. Comparando as análises realizadas no MCM48-DAMIC, o híbrido MCM48-EuDAMIC apresentou um ganho na estabilidade termina, no segundo evento, que pode ser atribuído à complexação do íon európio (Eu^{3+}), esses resultados complementam os estudos da complexação do íon no ligante.

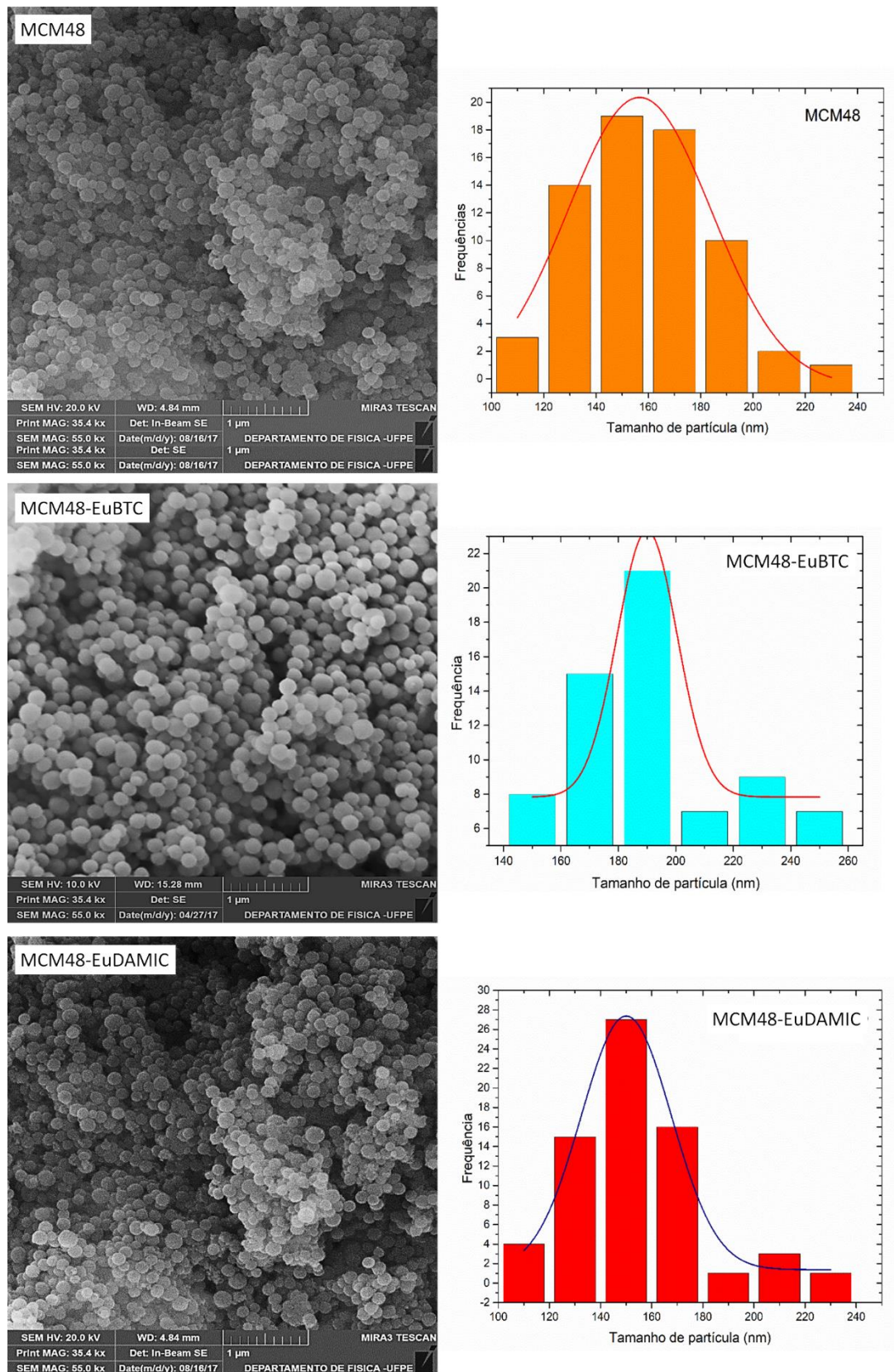
Figura 52 - Curva termogravimétrica do DAMIC, MCM48, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC em atmosfera de nitrogênio (N₂) no intervalo de 30-800°C na razão de 10°C/min.



Fonte: O autor (2016).

Na Figura 53 encontra-se a micrografia eletrônica da sílica mesoporosa e dos híbridos. Esses materiais apresentam morfologia esféricas com distribuição homogênea e tamanhos aproximadamente de 150 nm, uma vantagem frente a outros materiais de sílicas aplicadas em impressão, porque essas características os tornam promissores uma vez que podem dispersar melhor em solução, produzindo tintas mais estáveis (ALFREDO SÁNCHEZ, SONIA et.al., 2010; JEONG et al., 2010; KARAPANAGIOTIS et al., 2015; NGO; CHUN, 2016 e WICKSTRM et al., 2017).

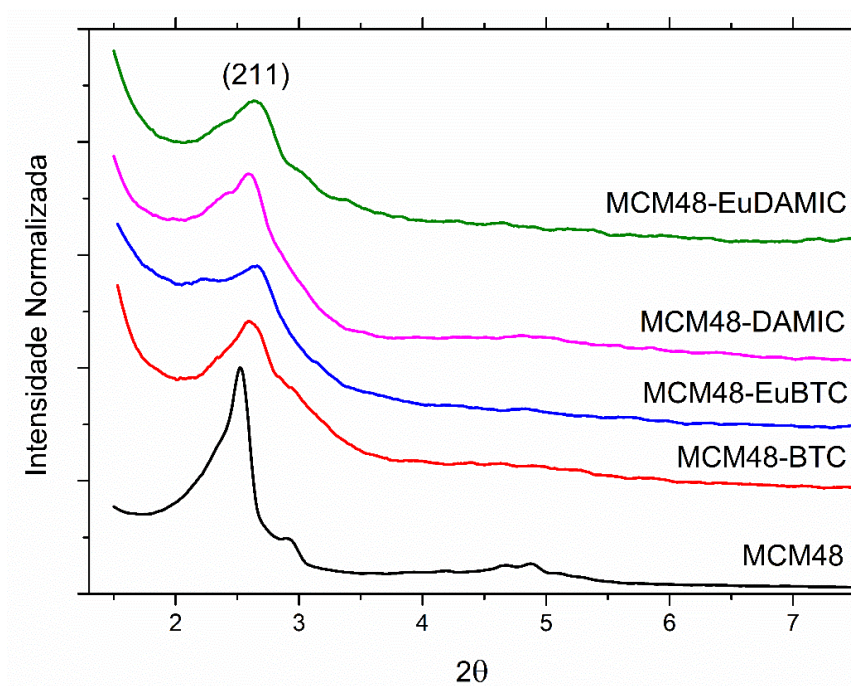
Figura 53 - Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) e distribuições das partículas do MCM48, MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC.



Fonte: O autor (2016).

Na Figura 54 estão representados os padrões de difração de Raios X de pó, com varredura entre 1-8° (2 θ), do MCM48 e dos híbridos MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC. O padrão de difração exibido pelo MCM48, com um pico intenso em 2,7 ° (hkl; 211), é compatível com a estrutura cúbica característica deste material (SOLOVYOV, 2013 e SOLOVYOV et al., 2005). Esse mesmo pico também foi observado nos difratogramas nos híbridos MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC, indicando que não houve mudança estrutural na plataforma após a adição dos ligantes e a complexação com Eu³⁺.

Figura 54 - Difração de Raio-x (DRX) de pó dos compostos: MCM48, MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC.



Fonte: O autor (2016).

5.8 ANÁLISES DA FOTOLUMINESCÊNCIA

As análises de fotoluminescência, emissão e excitação, foram adquiridas em duas partes: a primeira com os híbridos sem a imersão do ligante BTFA (MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC) e a segunda com a imersão do BTFA chamados agora de (MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC).

5.8.1 Fotoluminescência dos híbridos (MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC)

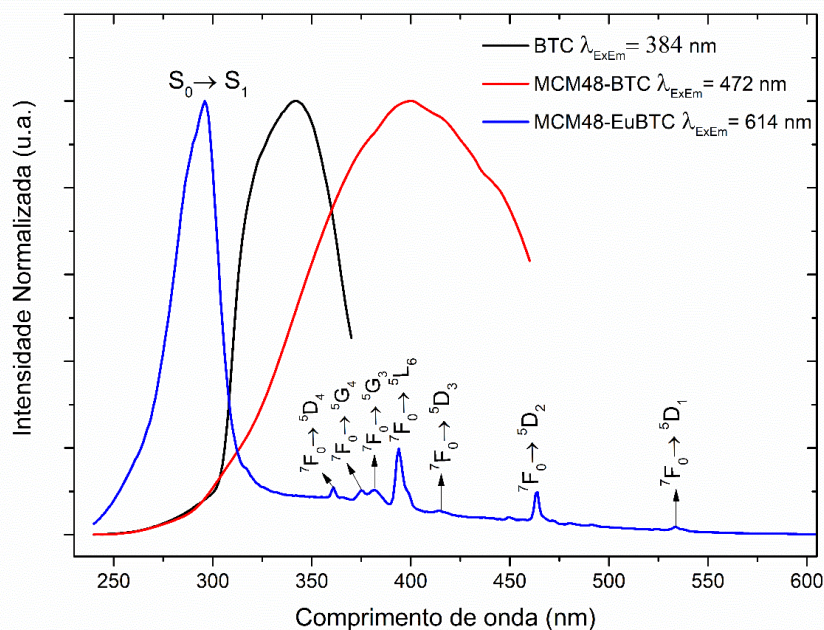
Nas Figuras 55 e 56 estão os espectros de excitação e emissão do ligante BTC e dos híbridos MCM48-BTC, MCM48-EuBTC e do ligante DAMIC e os híbridos MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC.

Os espectros de excitação dos híbridos contendo íon európio trivalente (Eu^{3+}) sem o ligante β -dicetona, MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC, foram obtidos a partir do monitoramento da emissão em 614 e 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), região de suas intensidades máximas. Os perfis espectrais apresentaram bandas largas e intensas, entre as regiões 250 nm a 340 nm, atribuídas à absorção do ligante via transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, ocorrendo a transferência de energia intramolecular do ligante para o íon európio. Essa transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ foi atribuída aos ligantes BTC e DAMIC, chamado de feito antena.

Os perfis espectrais desses ligantes isolados também estão apresentados nas Figuras 55 e 56, assim como os perfis espectrais dos híbridos MCM48-BTC e MCM48-DAMIC. As bandas de maior intensidade no espectro de excitações para esses compostos foram registradas nas regiões em: 343 nm (BTC), 400 nm (MCM48-BTC), 296 nm (MCM48-EuBTC), 323 nm (DAMIC), 293 nm (MCM48-DAMIC) e 308 nm (MCM48-EuDAMIC), respectivamente. Ao comparar as diferenças do comprimento de onda dos ligantes isolados com os mesmos ligados à sílica, nota-se uma diferença nessas regiões, que podem ser evidências de ligações dos ligantes na sílica e, posteriormente, à complexação com o íon lantanídeo.

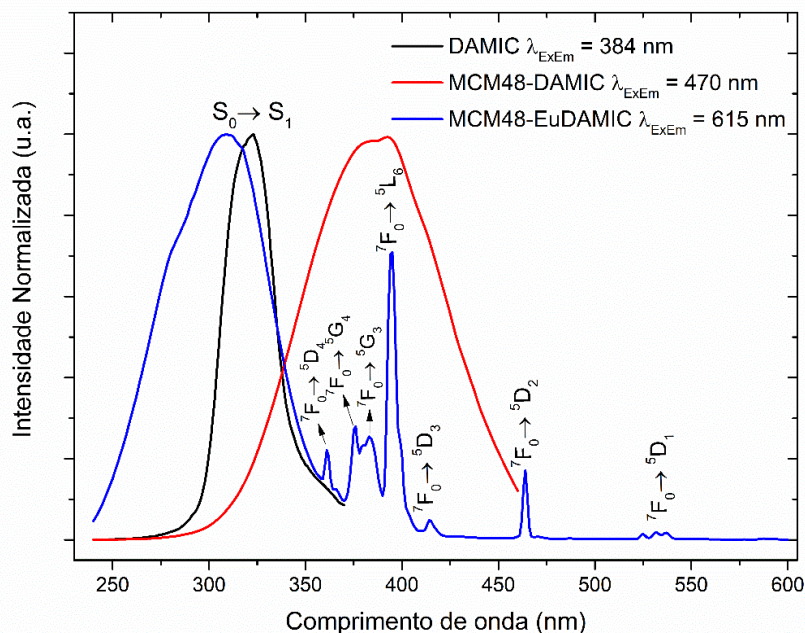
Ainda com relação aos híbridos contendo o íon Eu^{3+} , MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC, como esperado, foi possível observar as transições $4f^6$ do íon európio para os níveis excitados que corresponderam às transições nas regiões de aproximadamente: 533 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$), 464 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), 414 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$), 394 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 381 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$), 375 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$), 361 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$). O híbrido MCM48-EuDAMIC apresentou transições em: 533 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$), 464 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$), 415 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$), 395 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), 383 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$), 375 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$) e 361 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$) (FAUSTINO et al., 2013 e FENG; ZHANG, 2013).

Figura 55 - Espectros de excitação dos compostos BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 384 nm, 472 nm e 614 nm, respectivamente.



Fonte: O autor (2017).

Figura 56: Espectros de excitação dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 384 nm, 470 nm e 615 nm, respectivamente.



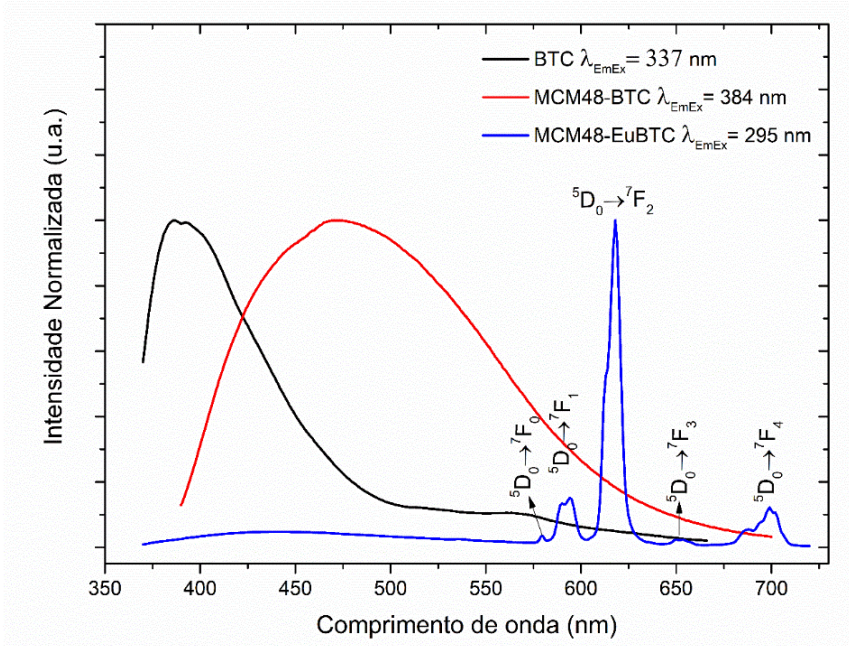
Fonte: O autor (2017).

Os espectros de emissão para os híbridos contendo Eu^{3+} foram adquiridos excitados nos comprimentos de onda em 296 nm para o MCM48-EuBTC (Figura 57) e 308 nm para o MCM48-EuDAMIC (Figura 58).

Os perfis de emissão apresentaram bandas características do íon európio trivalente, com as transições dos níveis excitados $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Em todas as amostras o Eu^{3+} apresentaram apenas um nível associado à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, o que pode sugerir a existência de um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A presença dessa transição associada à alta intensidade da banda da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ sugere que o íon Eu^{3+} nesses materiais está em ambiente de simetria baixa, podendo ser C_{nv} , C_n ou C_s e sem centro de inversão ((LIMA; MALTA; ALVES, 2005).

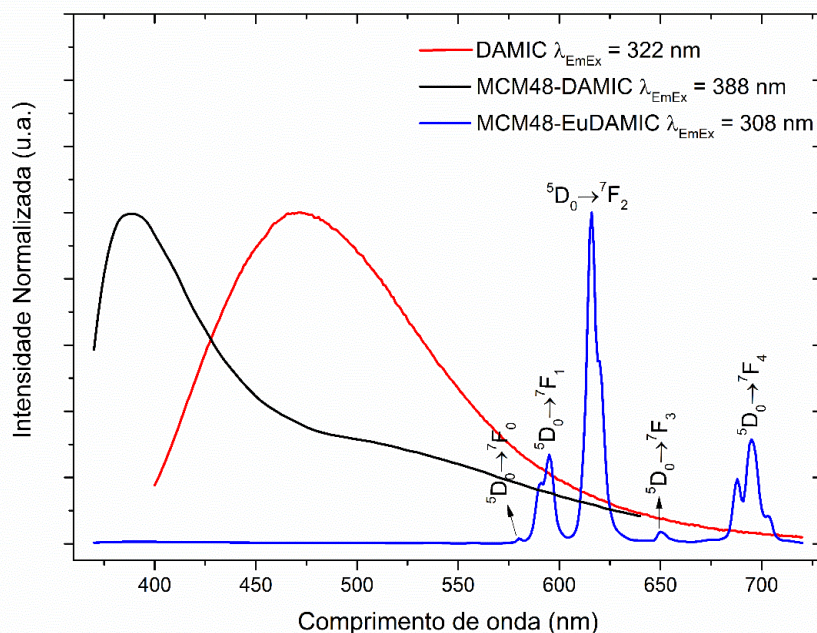
Os ligantes isolados BTC e DAMIC apresentaram intensidades máximos em em 384 nm e os híbridos MCM48-BTC e MCM48-DAMIC apresentaram bandas de emissão largas com intensidade máxima em, 472 nm e 370 nm respectivamente (Figuras 57 e 58), provenientes do processo de fosforescência. (LIMA; MALTA; ALVES, 2005)

Figura 57 - Espectros de emissão dos compostos BTC, MCM48-BTC e MCM48-EuBTC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, excitados em: 337 nm, 384 nm e 295 nm, respectivamente.



Fonte: O autor (2017).

Figura 58 - Espectros de emissão dos compostos DAMIC, MCM48-DAMIC e MCM48-EuDAMIC obtidos no estado sólido e à temperatura ambiente, monitorados em: 388 nm, 322 nm e 308 nm, respectivamente.

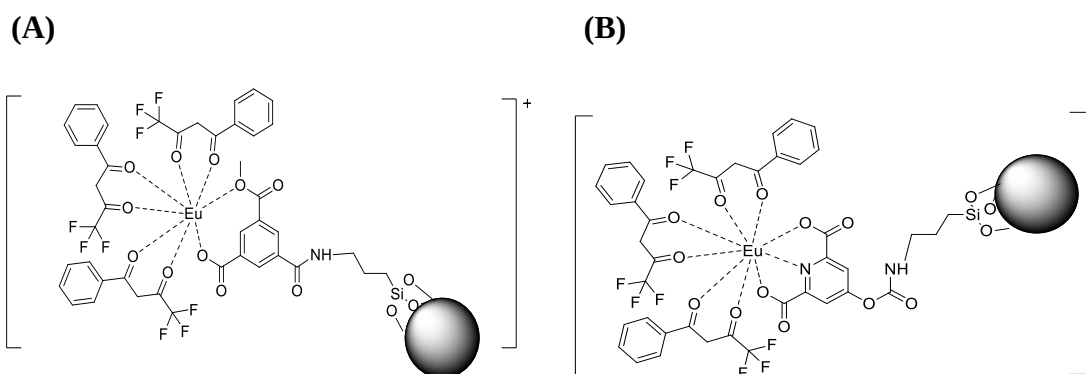


Fonte: O autor (2017).

5.8.2 Fotoluminescência dos híbridos com imersão do agente complexante BTFA (MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC)

Foi sugerido que a parte metal-orgânica do híbrido apresenta moléculas de água coordenadas ao íon Ln^{3+} (Figura 48), as quais funcionam como supressor da luminescência do íon, fazendo com que seja possível observar nenhum ou pouco brilho da luminescência do Eu^{3+} frente a lâmpada UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) portátil. A adição do agente complexante BTFA ocorre a substituição da água de coordenação (Figura 59), e então a luminescência pode ser observada (AGUIAR et al., 2016 ; CAO et al., 2009; SYAMCHAND; SONY, 2015 e LI; YAN; YANG, 2008).

Figura 59 - Ilustração dos híbridos (A) MCM48-Eu(btfa)_xBTC e (B) MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC após a adição do BTFA.

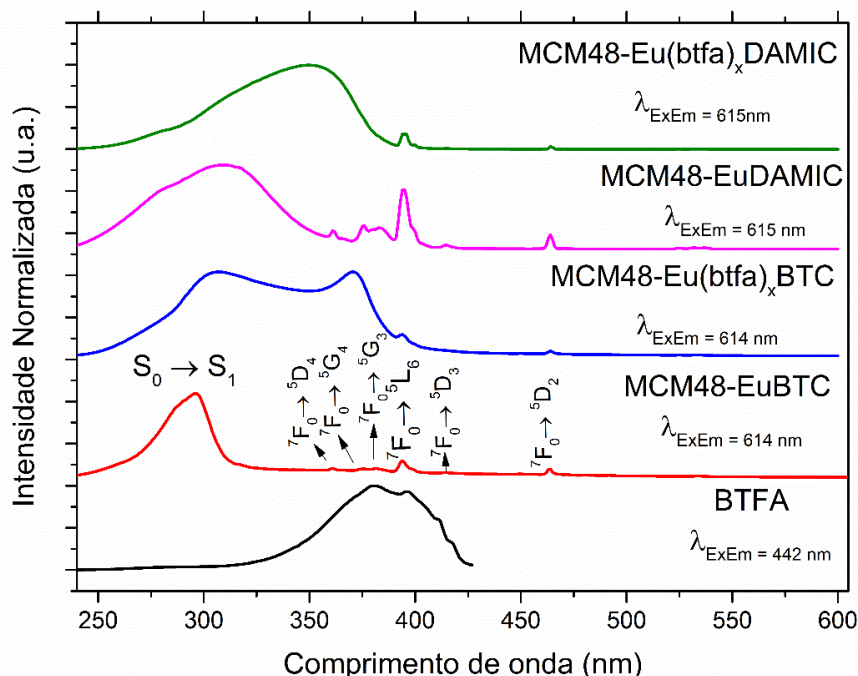


Fonte: O autor (2016).

Uma vez obtendo os híbridos MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC, foram adquiridos seus espectros de excitação e emissão, os quais estão apresentados nas Figuras 60 e 61.

Os perfis espectrais de excitação desses híbridos apresentaram bandas largas atribuídas à absorção dos ligantes via transição $S_0 \rightarrow S_1$. No composto MCM48-Eu(btfa)_xBTC, foram registradas duas bandas com intensidades máximas, uma na região em 308 nm e outra em 370 nm, provenientes das absorções dos ligantes BTC e BTFA (Figura 60). Por fim, as transições referentes ao nível $4f^6$ do íon Eu^{3+} encontram-se nas regiões típicas do íon em: 533 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$), 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) e 395 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) para o híbrido MCM48-Eu(btfa)_xBTC, e as transições do híbrido MCM4-Eu(btfa)_xDAMIC surgiram em 533 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$), 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), 414 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_3$), 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$).

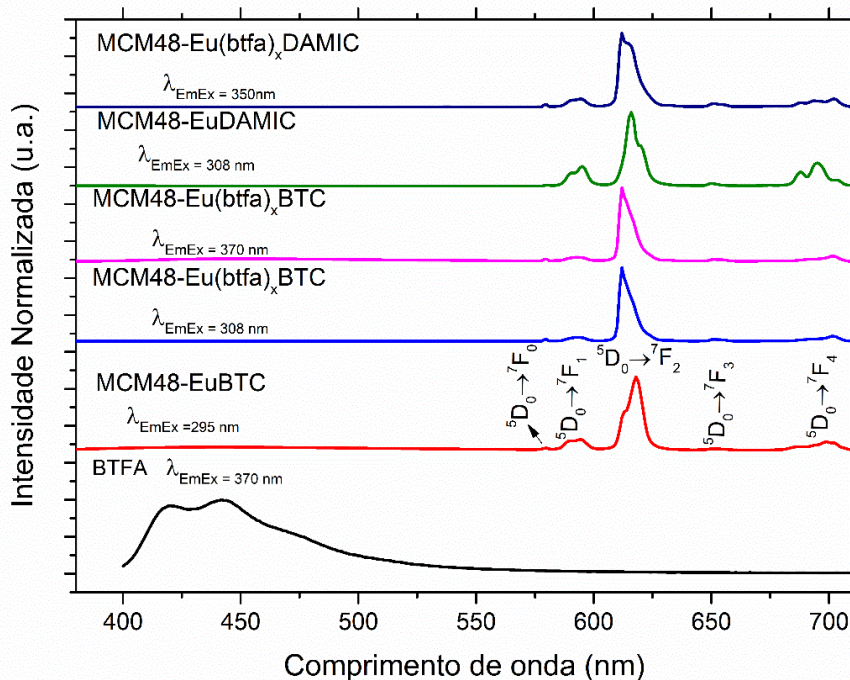
Figura 60 - Espectros de excitação obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: BFTA, MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC, MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC.



Fonte: O autor (2017).

Os espectros de emissão foram obtidos excitando em 308 nm e 370 nm para o híbrido MCM48-Eu(btfa)_xBTC (Figura 61) e 350 nm para o híbrido MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC (Figura 61). Os resultados dos materiais contendo Eu³⁺ apresentaram perfis semelhantes, com emissão nas transições dos níveis excitados ⁵D₀ para os níveis ⁷F_J (F= 0,1,2,3 e 4). A partir do espectro, é observável que com a adição do β-dicetona (BTFA) ocorre o deslocamento da banda de absorção para maior comprimento de onda (com máxima intensidade em 370 nm), por esse motivo o uso da lâmpada UV (λ = 365 nm) passa a proporcionar maior brilho a esses materiais.

Figura 61- Espectros de emissão obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: BTFA, MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC, MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC.



Fonte: O autor (2017).

5.8.3 Tempo de vida dos híbridos

As análises de tempo de vida da luminescência estão mostradas na Tabela 7 e foram realizadas centradas nas bandas com intensidades máximas de excitação e emissão dos respectivos híbridos, monitorando, para isso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, região hipersensível do íon európio trivalente. Os resultados evidenciaram que as curvas de decaimentos apontaram para um ajuste exponencial, de primeira ordem para os híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC, sugerindo que o lantanídeo se encontra em um único ambiente químico. Os demais materiais apresentaram ajuste exponencial de segunda ordem, sugerindo que o íon európio se localiza em dois ou mais ambientes químicos diferentes. Os modelos exponenciais foram definidos pelas equações $y=A_1e^{-x/t_1}+y_0$ e $y=A_1e^{-x/t_1}+y_0 + A_2e^{-x/t_2}$, respectivamente.

Tabela 7 - Tempo de vida à temperatura ambiente dos híbridos: MCM48-EuBTC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC, MCM48-EuDAMIC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC.

Híbrido	TEMPO DE VIDA EM ms	
	T ₁	T ₂
MCM48-EuBTC	0,15	0,5
MCM48-Eu(btfa) _x BTC	0,67	-----
MCM48-EuDAMIC	0,38	1,4
MCM48-Eu(btfa) _x DAMIC	0,90	-----

Fonte: O autor (2017).

5.9 ANÁLISES DA VIABILIDADE CELULAR

Para determinar se o MCM48, BTC, BTFA, DAMIC, MCM48-APTES, MCM48-BTC, MCM48-EuBTC, MCM48-DAMIC, MCM48-EuDAMIC, MCM48-Eu(btfa)_xBTC e MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC afetam a viabilidade celular, as células 3T3 foram tratadas com diferentes concentrações de cada amostra (3, 30, 100 e 300 µg/mL) por 24 h. A viabilidade foi avaliada usando um ensaio MTT.

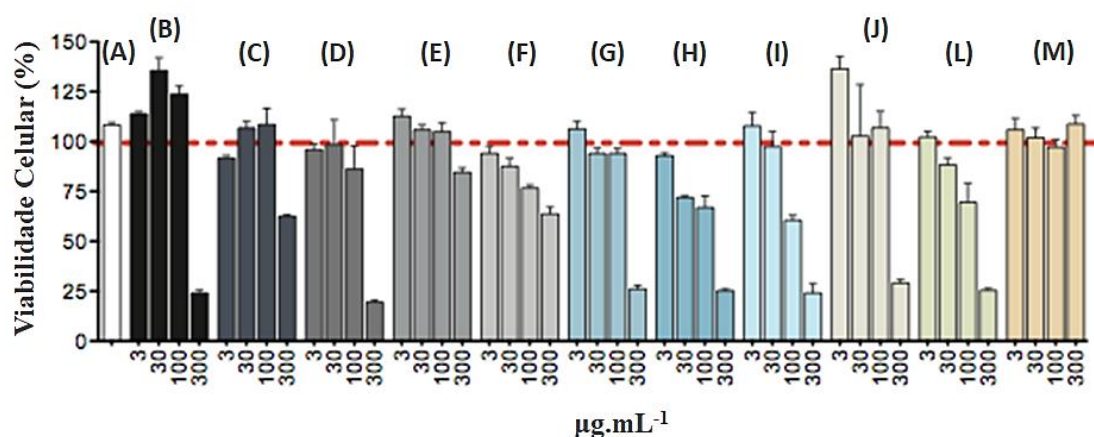
Os tamanhos dos híbridos são ideais para o objetivo, porque há evidências na literatura de que, nanopartículas de tamanhos entre 50 -150 nm apresentaram são tóxicos. Os nanomateriais, por exemplo, foram testadas em células epiteliais de córnea humana (PARK et al., 2016) e em células neurais de retina (KERATOCYTES, HUMAN YIM et al. 2018 e PARK, JOO-HEE et al., 2012) em ambas, de acordo com os estudos, não apresentaram toxicidade.

No ponto de vista das concentrações, como ilustrado na Figura 62, até 100 µg/mL, todas as amostras mostraram baixa toxicidade. O híbrido com a adição do BTFA, MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC, apresentou melhor resultado quando comparamos com o híbrido MCM48-Eu(btfa)_xBTC, pois aquele não apresentou toxicidade em nenhuma das concentrações testadas.

Os resultados mostraram que os híbridos a partir da plataforma de nanopartícula de sílica mesoporosa do tipo MCM48 podem ser uns candidatos atraentes, como tintas de segurança, para o objetivo de interesse, porque se mostraram biocompatíveis nas concentrações 3, 30 e 100 µg.mL⁻¹. A toxicidade na concentração em 300 µg.mL⁻¹, usada na confecção dos dispositivos, pode estar atrelada a morte mecânica causada pelo depósito dos híbridos. Nesse sentido, outros testes, como o uso de ativos de resinas de

Polivinil Butiral (PVB) podem ser usadas para melhorar a estabilidade e a viabilidade celular. Estudos anteriores de biocompatibilidade de sílica mesoporosas como MCM 41, SBA-15 e MCF de tamanhos de partículas ~ 150 nm, ~ 800 nm e ~ 4 μ m e tamanhos de poros de 3 nm, 7 nm e 16 nm, respectivamente já foram realizadas por S.P. Hudson *et al.* (2008). *In vitro*, em alta concentração de 0,5 mg/mL, as partículas demonstraram com toxicidades significativa para células mesoteliais. Porém, os estudos *in vivo* com mais de 3 meses após a injeção subcutânea em ratos, o material residual diminuiu progressivamente e revelou boa biocompatibilidade.

Figura 62 - Efeito do (A) controle, (B) MCM48, (C) BTC, (D) BTFA, (E) DAMIC, (F) MCM48-APTES, (G) MCM48-BTC, (H) MCM48-EuBTC, (I) MCM48-DAMIC, (J) MCM48-EuDAMIC, (L) MCM48-Eu(btfa)_xBTC e (M) MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC na viabilidade celular em células da linhagem 3T3 por 24 horas. A linha de cor branca representa o grupo controle tratado com DMEM. O veículo do grupo representa o tratamento com etanol a 0,001%. Os dados foram expressos como % de células viáveis em comparação ao grupo controle. One-way ANOVA seguido pelo pós-teste de Newman-Keuls, ** $p < 0,01$ e *** $p < 0,001$ (controle vs. tratamento).



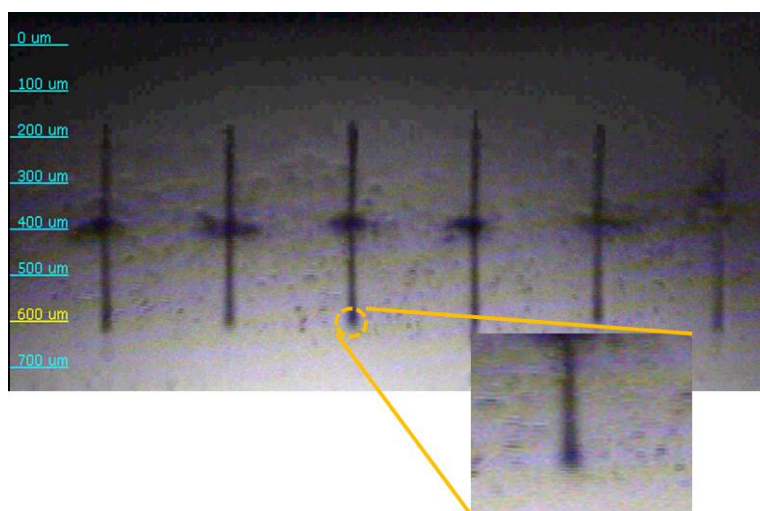
Fonte: O autor e Jamylle Nunes de Souza Ferro (2016).

5.10 PARTE II: *DESING* DOS DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM MULTIESTÍMULOS DE SEGURANÇA (DHMS)

De acordo com os dados fornecidos na Tabela 2, etapa 1 da preparação das tintas, na metodologia, todas as proporções propostas de etanol/etileno glicol (91:9, 93:7, 95:5 e 91:3) obtiveram parâmetro de viscosidade dentro do imprimível, com $Z < 10$, conforme o procedimento estabelecido por Derby e colaboradores (DERBY, 2010), porém, escolhemos trabalhar com a proporção 93:7.

Na impressão do método *DoD*, as tintas saem na forma de jato, que então se soltam do bico e colapsam sob forças de tensão superficial para formar uma ou mais gotículas. A proporção 93:7 de etanol/etileno glicol apresentou gotículas com perfil aceitável de impressão (Figura 63), ou seja, mostraram uniformidade com poucas ocorrências de gotas “satélite” semelhante ao encontrado na literatura (LIN; TRAILLE; TENTZERIS, 2019). Vale ressaltar que, em muitos casos, a gota principal, que contém a maior parte do líquido, é acompanhada por uma ou mais gotas menores chamadas de gotas “satélite”. Controlando as condições de ejeção, e às vezes também modificando a viscosidade do fluido, pode ser possível evitar a formação de gotas de satélite e garantir que apenas uma única gota seja produzida. Em muitas aplicações de impressão, no entanto, a presença de gotas de satélite é tolerada (DALY et al., 2015).

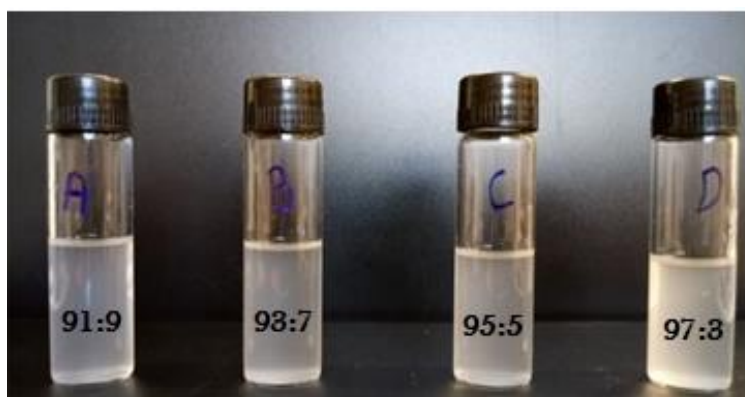
Figura 63 - Imagem obtida pela ferramenta *Fiducial Camera* da tinta sendo ejetada de uma cabeça de impressão do *DoD* para baixo.



Fonte: O autor (2017).

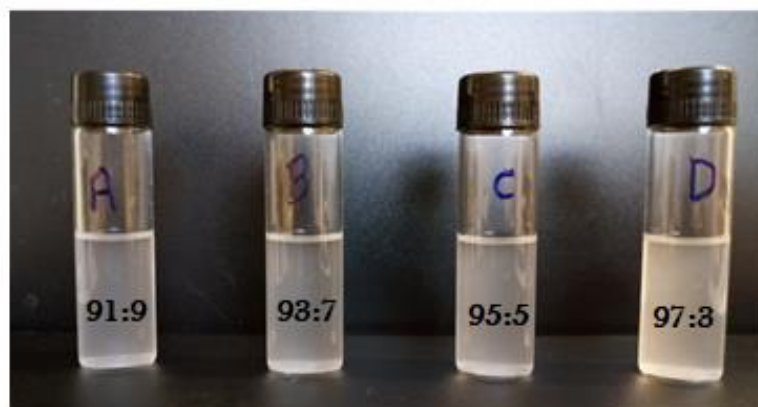
Nas Figuras 64 e 65 estão as tintas contendo os híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC, misturas com as proporções 91:9, 93:7, 95:5 e 93:7 de etanol/etileno glicol, respectivamente.

Figura 64 - Tintas com as dispersões dos híbridos MCM48-EuBTC nas proporções (A) 91:9, (B) 93:7, (C) 95:5 e (D) 97:3 de etanol/etileno glicol.



Fonte: O autor (2019).

Figura 65 - Tintas com as dispersões dos híbridos MCM48-DAMIC nas proporções (A) 91:9, (B) 93:7, (C) 95:5 e (D) 97:3 de etanol/etileno glicol.

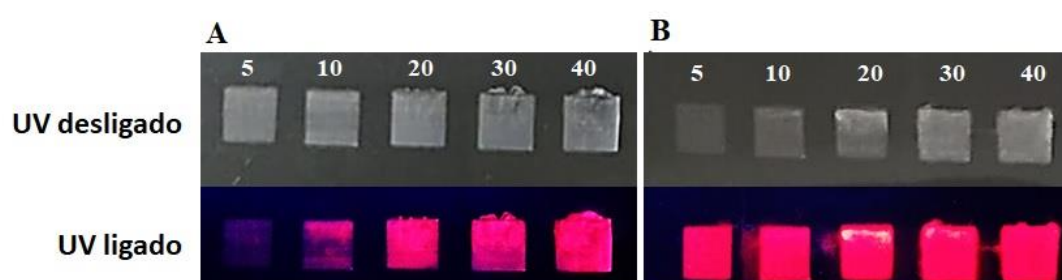


Fonte: O autor (2019).

As tintas escolhidas (etanol/etileno glicol 93:7) após impresso em camadas (5,10,20,30 e 40) no substrato BOPP (Figura 66 (A) e (B)), realizou-se a imersão do BTFA (agente relevador) com o uso da caneta marcador sobre os impressos. Após a complexação do BTFA, verificou-se que aquele impresso a 20 camadas, contendo a tinta com o híbrido MCM48-EuBTC (Figura 67 (A)) frente ao UV $\lambda = 365$ nm, não exibiu

falhas na impressão. No entanto, a impressão com a tinta contendo MCM48-EuDAMIC (Figura 66 (B)) não apresentou falhas em suas bordas nas camadas 5, 10 e 20, e também foi possível observar a luminescência, após a adição do BTFA e exposição do UV, nessas camadas em todos os padrões impressos. Entretanto, para efeito comparativo das propriedades dos dispositivos, fez-se a escolha do padrão impresso em 20 camadas, para confecção dos dispositivos DHMS.

Figura 66 - Híbridos A) MCM48-EuBTC e B) MCM48-EuDAMIC impressos em 5, 10, 20, 30 e 40 camadas sobre o substrato BOPP com imersão do BTFA.



Fonte: O autor (2017).

Uma vez escolhida a camada de impressão, foram confeccionados os dispositivos, impressos no substrato polipropileno biorientado (BOPP) comercial (Figura 67). Esse polímero é bastante aplicado na indústria alimentícia, é obtido por meio da biorientação do Polipropileno (PP). Essa bioorientação é causada pelo processo físico de orientação de cadeias moleculares do polímero que permite a obtenção de filmes muito finos com propriedades como resistência à tração, rigidez, transparência, brilho e com ponto de fusão de 187,7 °C, ideais para nossos objetivos (VASCONCELOS, M.P.R., 2014 e SARANTÓPOULOS, C. I. G. 2002).

Os novos dispositivos contendo os híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC foram denominados de DHMS 1 e DHMS 2. Os padrões de impressão estão apresentados na Figura 67, na qual o dispositivo com a sigla UFPE contém o híbrido com o ligante DAMIC e o BSTR com o BTC.

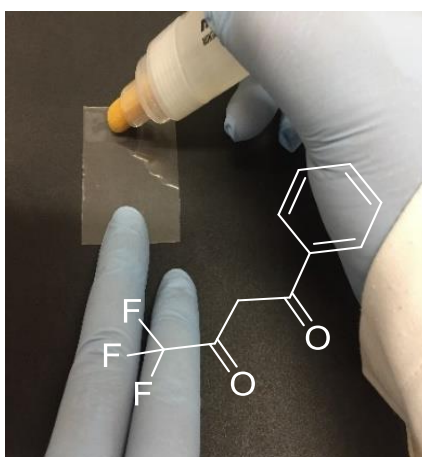
Figura 67 - Imagens da impressora e da impressão da tinta no filme plástico adesivo transparente de polipropireno biorientado (BOPP), obtendo o dispositivo de segurança impresso.



Fonte: O autor (2018).

As propriedades morfológicas e físico-químicas dos dispositivos DHMS 1 e DHMS 2 foram investigadas por meio do MEV, fotoluminescência, tempo de vida e estudo cinético da luminescência frente aos estímulos externos, adição do BTFA e calor. A adição do β -dicetona foi através da caneta marcador, passando a ponta da caneta sobre o impresso, como mostra a Figura 68. Também foram avaliados o perfil espectral por Raman, objetivando traçar uma “impressão digital” dos dispositivos. Os dispositivos com imersão do BTFA foram denominados de DHMS-btfa 1 (com ligante BTC) e DHMS-btfa 2 (com ligante DAMIC).

Figura 68 - Adição do BTFA (agente revelador) com a caneta marcador no dispositivo.

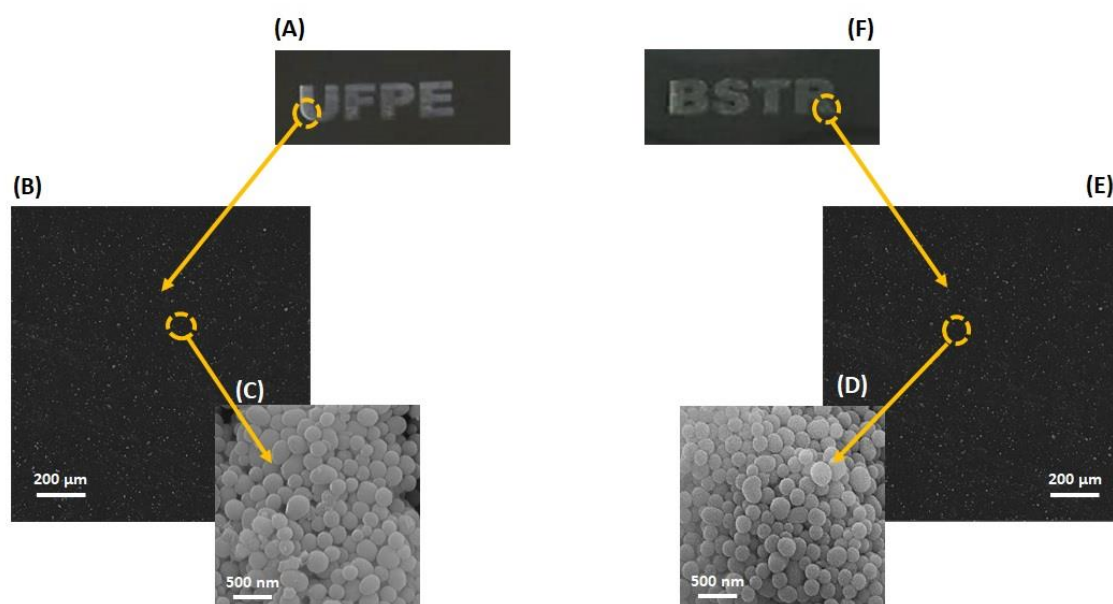


Fonte: O autor (2017).

5.11 MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS DISPOSITIVOS

Os resultados obtidos pela análise de MEV mostrados na Figura 69 revelaram que os híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC estão impressos uniformemente no BOPP. Entretanto, foram identificados aglomerados (inserte Figuras (C) e (D)), que foram resultados esperados, porque na metodologia usada na confecção dos dispositivos, piezoeleto *DoD*, usaram-se cartuchos contendo 16 bicos com 21 μm de diâmetro cada, espaçados a 254 μm . Desse modo, com o jateamento das gotas, pode-se esperar formações de aglomerados do material em suspensão.

Figura 69 - (A) Micrografia de varredura do DHMS 1 ;(B) MEV do DHMS 1; (C) Amplificação do MEV do DHMS 1; D) Amplificação DHMS 2; E) MEV do DHMS 2 e (F) Fotografia do DHMS 2.



Fonte: O autor (2018).

5.12 ANÁLISE DA LUMINESCÊNCIA DOS DISPOSITIVOS

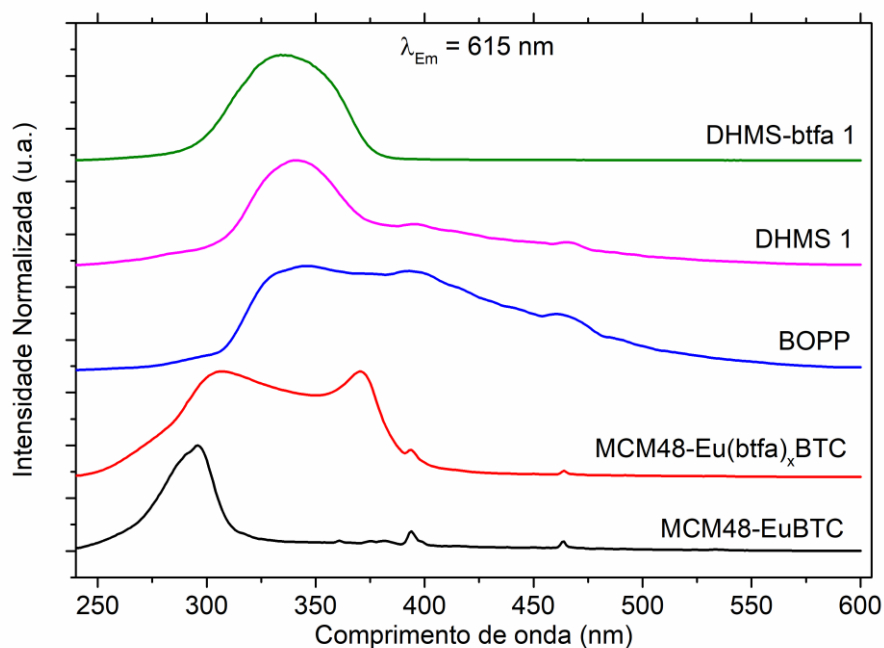
Nas figuras 70, 71, 72 e 73 encontram-se os espectros de excitação e emissão, obtidos a temperatura ambiente, dos materiais: MCM48-EuBTC, BTFA, BOPP, DHMS 1 e DHMS-btfa 1 e o MCM48-EuDAMIC, BTFA, BOPP, DHMS 2 e DHMS-btfa 2, todos monitorados em diferentes comprimentos de onda.

Os espectros de excitação foram adquiridos monitorando a emissão em 615 nm, região hipersensível do íon európio trivalente $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O perfil espectral de excitação do DHMS 1 (Figura 70) exibiu banda larga entre 274 nm e 386 nm, com pico mais intenso em 343 nm. Outra banda menos intensa entre 386 nm e 548 nm também pôde ser observada. Esse perfil corresponde à absorção do substrato, como pode ser visto no espectro de excitação do BOPP (Figura 70). A banda correspondente ao ligante BTC no híbrido foi sobreposta pela banda do substrato. O DHMS 2 (Figura 72) apresentou bandas largas de absorção entre 250 nm e 388 nm, com duas bandas nos máximos de intensidades em 286 nm e 343 nm, correspondentes ao ligante DAMIC no híbrido MCM48-EuDAMIC e ao substrato (BOPP), respectivamente. Os dispositivos com BTFA, DHMS-btfa 1 (Figura 70) e DHMS-btfa 2 (Figura 72) apresentaram bandas no espectro de excitação entre 280 nm a 393 nm, ambas com intensidade máxima na região em 343 nm, que pôde ser atribuída à absorção do substrato e do ligante BTFA que se sobrepõe à banda dos ligantes BTC e DAMIC.

Os espectros de emissão do dispositivo DHMS 1 (Figura 71), foram adquiridos excitando nos comprimentos de onda 296 nm (banda intensa do ligante do híbrido) e 343 nm e 335 nm (bandas intensas no dispositivo). Os espectros do dispositivo DHMS 2 (Figura 73) foram adquiridos excitando nas bandas intensas em 286 nm, 343 nm e 335 nm, respectivamente.

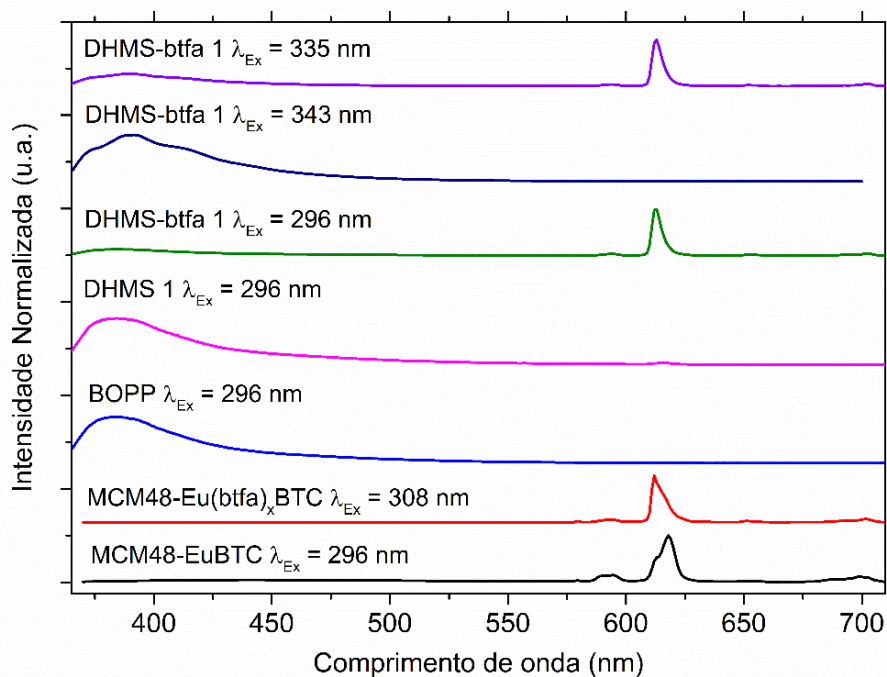
Os perfis espectrais apresentaram bandas largas entre 365 nm a 558 nm que corresponderam ao BOPP, as transições do Eu^{+3} dos níveis excitados 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A transição hipersensível foi melhor vista quando excitado nos ligantes BTC em (296 nm) no DHMS 1 (Figura 71) e no ligante DAMIC em (286 nm) no DHMS 2 (Figura 73). Essa mesma observação foi feita nos dispositivos com BTFA complexado, DHMS-btfa 1 (Figura 71) e DHMS-btfa 2 (Figura 73).

Figura 70 - Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorando a emissão em 615 nm nos materiais: MCM48-EuBTC; MCM48-Eu(btfa)_xBTC; BOPP; DHMS 1 e DHMS-btfa 1.



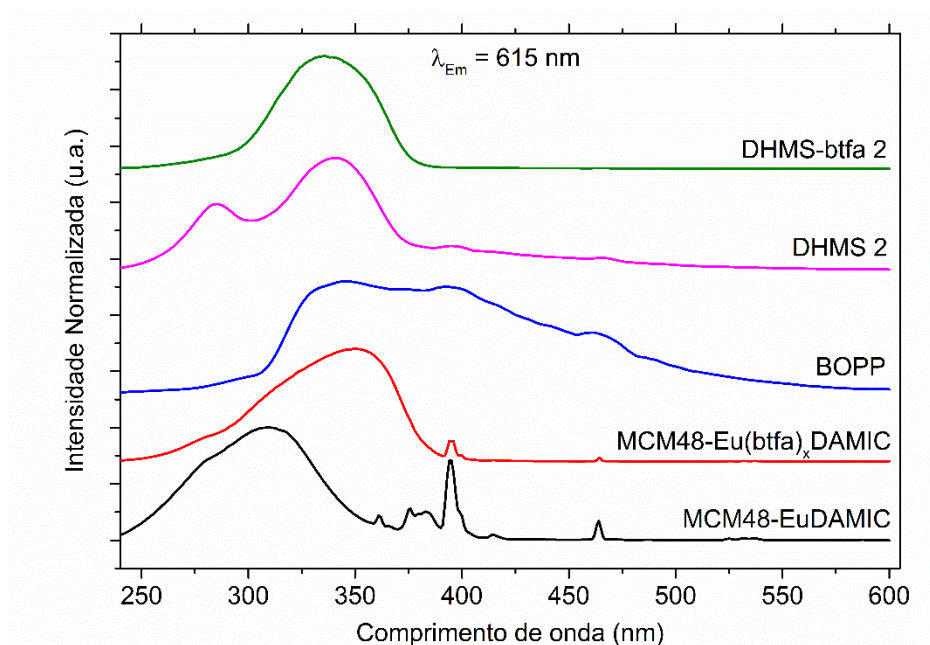
Fonte: O autor (2018).

Figura 71 - Espectros de emissão através da excitação em diferentes comprimentos de onda nos materiais: MCM48-EuBTC λ_{Ex} = 296 nm; MCM48-Eu(btfa)_xBTC λ_{Ex} = 308 nm; BOPP λ_{Ex} = 296 nm; DHMS 1 λ_{Ex} = 296 nm; DHMS-btfa 1 λ_{Ex} = 296 nm; DHMS 1 λ_{Ex} = 343 nm e DHMS-btfa 1 λ_{Ex} = 335 nm.



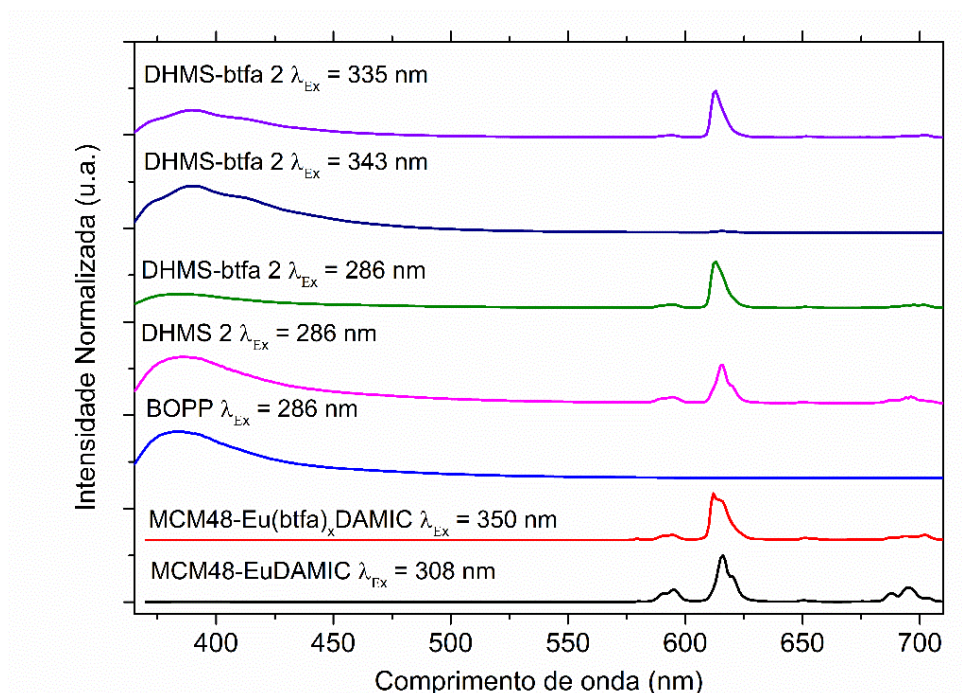
Fonte: O autor (2018).

Figura 72 - Espectros de excitação à temperatura ambiente monitorando a emissão em 615 nm nos materiais: MCM48-EuDAMIC; MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC; BOPP, DHMS 2 e DHMS-btfa 2.



Fonte: O autor (2018).

Figura 73 - Espectros de emissão centrado na excitação em diferentes comprimentos de dos materiais: MCM48-EuDAMIC $\lambda_{Ex} = 308$ nm; MCM48-Eu(btfa)_xDAMIC $\lambda_{Ex} = 350$ nm; BOPP $\lambda_{Ex} = 286$ nm; DHMS 2 $\lambda_{Ex} = 286$ nm; DHMS-btfa 2 $\lambda_{Ex} = 286$ nm; DHMS-btfa 2, $\lambda_{Ex} = 343$ nm e ; DHMS-btfa 2, $\lambda_{Ex} = 335$ nm.



Fonte: O autor (2018).

As análises de tempo de vida da luminescência dos dispositivos com e sem a imersão do BTFA estão na Tabela 8. As análises foram realizadas centradas nas bandas com intensidade máxima de excitação e emissão dos respectivos dispositivos, monitorando, para isso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Os resultados evidenciaram que as curvas de decaimentos apontaram para um ajuste exponencial, mostrando um modelo adequado de segunda ordem para todos os analisados, sugerindo que o íon európio está em mais de um ambiente químico.

Os dispositivos DHMS-btfa 1 e DHMS-btfa 2 apresentaram tempos de vida maiores do que aqueles sem a imersão do BTFA, isso devido à substituição da molécula de água coordenada ao íon Eu^{3+} . Como sugerido anteriormente, a água atua como supressor da luminescência, de forma que decaimentos não radiativos são favorecidos; observações semelhantes pode ser vistas em outros trabalhos (AGUIAR et al., 2016).

Tabela 8 - Tempo de vida à temperatura ambiente dos dispositivos: DHMS 1, DHMS-btfa 1, DHMS 2 e DHMS-btfa 2.

Híbrido	TEMPO DE VIDA EM ms	
	τ_1	τ_2
DHMS 1	0,18	0,53
DHMS-btfa 1	0,11	0,59
DHMS 2	0,21	0,92
DHMS-btfa 2	0,24	0,70

Fonte: O autor (2018).

5.13 AVALIAÇÃO DO ESTUDO CINÉTICO DA LUMINESCÊNCIA E DA REVERSIBILIDADE DOS DISPOSITIVOS

O experimento cinético da luminescência foi realizado nos dispositivos DHMS-btfa 1 e DHMS-btfa 2, e os resultados estão na Figura 74. Os perfis cinéticos da luminescência foram obtidos com excitação monitorada em 335 nm e emissão em 615 nm. A cada intervalo de 20 segundos, os dispositivos foram expostos à temperatura $\sim 70^\circ\text{C}$ por meio do soprador térmico. Ao longo desse processo, foi observado o *quenching* da

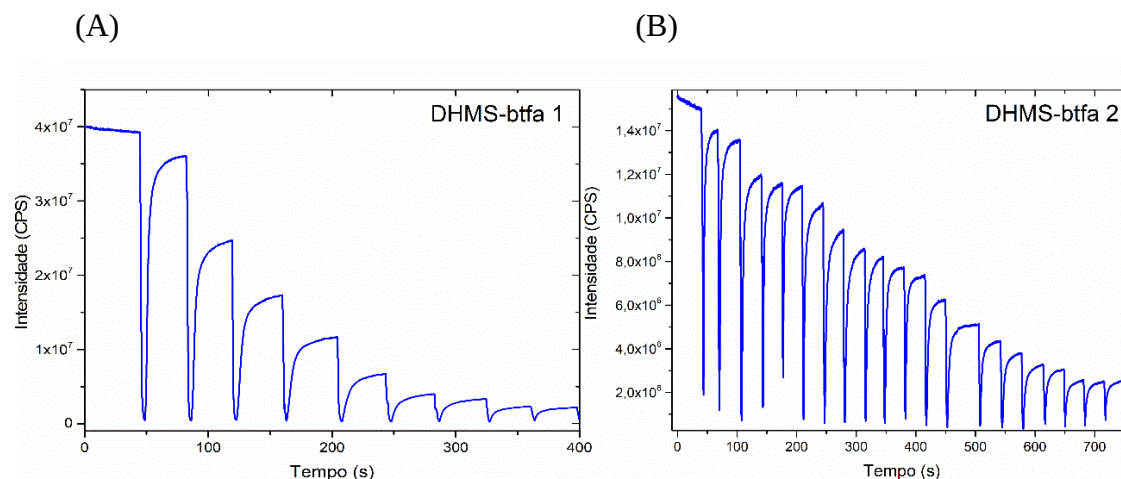
intensidade do íon európio trivalente Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) analisado em 615 nm, porque, na medida em que foram realizados os ciclos, ocorreu a sublimação do BTFA até a possível completa retirada do ligante no dispositivo, refletindo na variação da intensidade.

O BTFA é um agente complexante volátil, com um perfil de perda de massa característica de sublimação, iniciado a 52 °C (ver apêndice F Figura F1). Com esse perfil térmico, o ligante pode ser facilmente removido por tratamento via aquecimento. Além da sublimação do β -dicetona, outros mecanismos associados ao calor podem provocar o *quenching* da luminescência, visto que a temperaturas mais altas, por exemplo 70°C, os estados excitados eletrônicos podem ser desativados, levando a uma transferência menos eficiente para o íon európio, como observados em outros estudos (WOLFBEIS, 2010 e BERRY; MAY; XU, 1996).

Os dispositivos HMSD complexados com o ligante BTFA (HMSD-btfa 1 e HMSD-btfa 2) foram ciclados várias vezes para mostrar o comportamento reversível da amostra, 8 ciclos de exposição ao calor para o dispositivo e DHMS-btfa 1 e 18 ciclos para o DHMS-btfa 2 (Figura 74). É importante notar que a exposição por 2 segundos ao calor levou a mudanças significativas de intensidade para ambos os dispositivos. A reciclabilidade foi maior no caso do dispositivo HMSD-btfa 2, o que se deve a maior eficácia quelante do ácido quelidâmico.

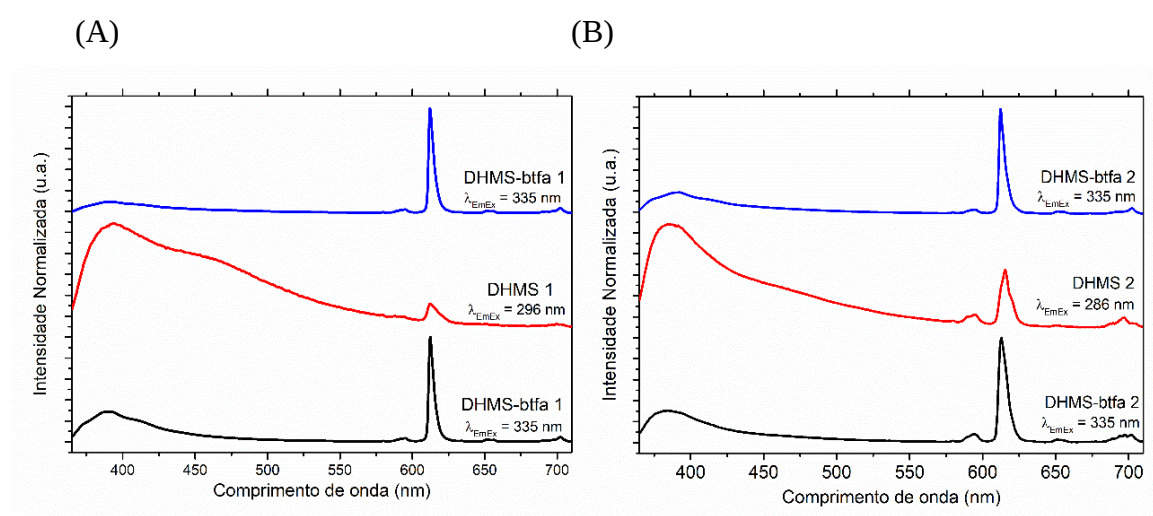
A reversibilidade do sistema foi avaliada a partir da recomplexação BTFA no dispositivo, através da adição do BTFA com a caneta marcador após as exposições dos ciclos de calor. Após a imersão do agente relevador (BTFA) (Figuras 75 (A) e (B)), o espectro de emissão mostrou que o perfil de luminescência se manteve mesmo após os ciclos de calor. Os perfis das emissões dos dispositivos com o BTFA antes, após os ciclos de calor e com a recomplexação do BTFA, com a caneta marcador, evidenciaram a propriedade reversível dos dispositivos.

Figura 74 - Experimento cinético da luminescência (A) DHMS-btfa 1 e (B) DHMS-btfa 2. O dispositivo com o DHMS-btfa 1 foi excitado em 296 nm e o DHMS-btfa 2 em 286 nm. Em ambos a emissão foi centrada em 615 nm, a cada intervalo de 20 s foi realizada a exposição do calor a partir do soprador térmico à temperatura de $\sim 70^\circ\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$.



Fonte: O autor (2018).

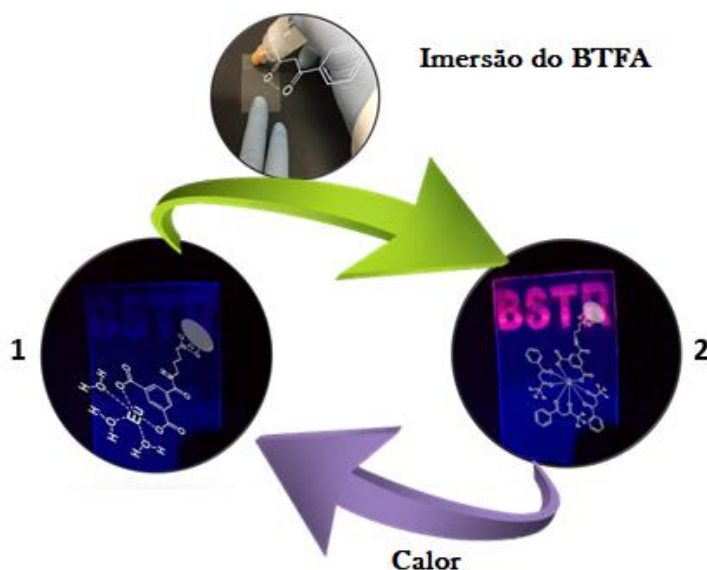
Figura 75 - (A) emissão do DHMS-btfa 1 antes dos ciclos da exposição ao calor; Emissão do HHMS 1 após os ciclos de exposição ao calor; Emissão do DHMS-btfa 1 após a nova adição do btfa no dispositivo. (B) Emissão do DHMS-btfa 2 antes dos ciclos da exposição ao calor; Emissão do HHMS 2 após os ciclos de exposição ao calor; Emissão do DHMS-btfa 2 após a nova adição do btfa no dispositivo.



Fonte: O autor (2018).

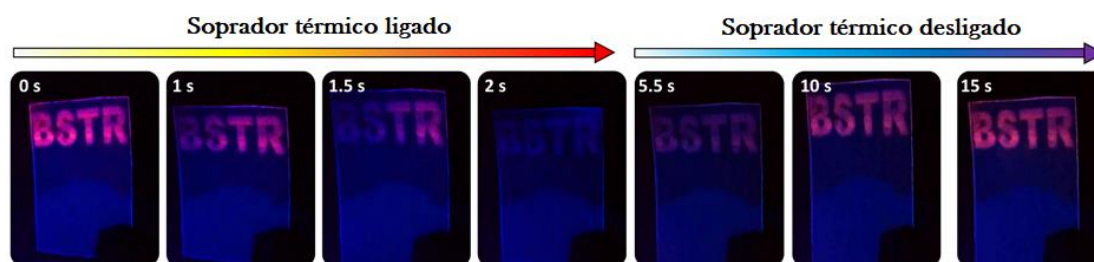
No esquema (Figura 76) é apontado o processo de reversibilidade dos dispositivos. Na imagem é possível observar que o dispositivo sem o ligante BTFA não exibe luminescência observável quando exposto à radiação UV no comprimento de onda 365 nm. Após a imersão do β -dicetona e secagem à temperatura ambiente é possível notar a luminescência com brilho intenso sob exposição da luz UV também à temperatura ambiente. A exposição do dispositivo ao estímulo térmico ($\sim 70^\circ\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$) mostrou a reversibilidade promissor dispositivo, tornando-o para o estágio inicial, corroborando com os resultados da luminescência evidenciados no experimento cinético (Figura 75). Além da reversibilidade, foi visualizado também, o *Quenching* e o regresso da luminescência de forma gradativa após a exposição do calor e o resfriamento dos dispositivos a temperatura ambiente (Figura 77).

Figura 76 - Esquema dos níveis de segurança do dispositivo frente aos estímulos externos: Imersão do ligante BTFA com a caneta marcador; (2) Luminescência do dispositivo frente ao UV após a imersão do ligante; (2) *Quenching* da luminescência a partir da exposição do soprador térmico $\sim 70^\circ\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$.



Fonte: O autor (2019).

Figura 77 - Fotografia do comportamento do dispositivo frente ao estímulo de calor a partir do soprador térmico evidenciando o *quenching* e o regresso da luminescência de forma gradativa a partir do resfriamento dos dispositivos a temperatura ambiente.



Fonte: O autor (2019).

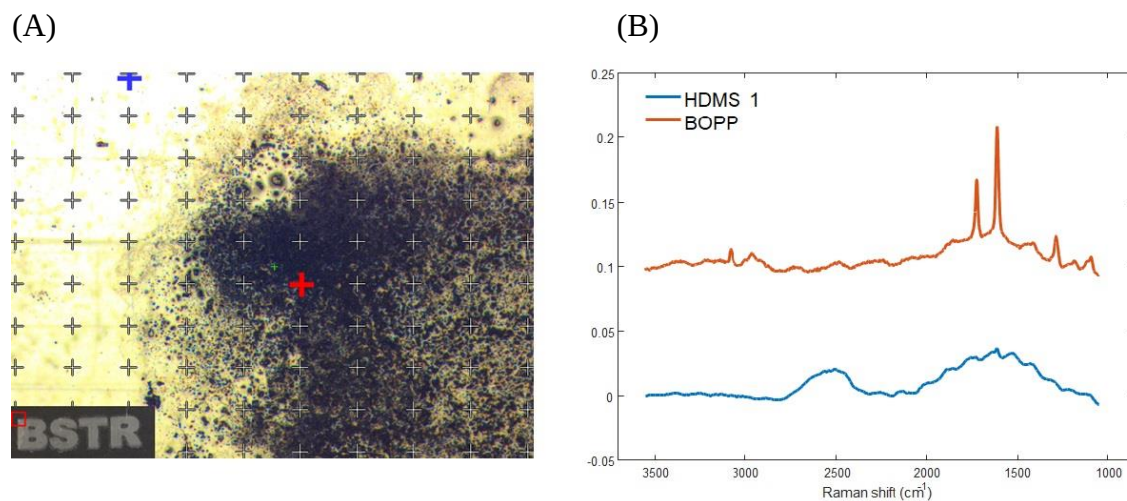
5.14 ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE

As imagens hiperespectrais (IH) foram adquiridas nas regiões específicas do material impresso usando o mapeamento por espectroscopia Raman. As Figuras 78, 79, mostram a imagem RGB de ambos, HDMS 1 e HDMS 2, e a região mapeada usando espectroscopia Raman. As cruzes em vermelho e azul indicam a localização na qual a amostra foi mapeada.

Os espectros em vermelhos nas Figuras 78B e 80F mostram as bandas características da estrutura de polipropileno a 630, 856, 1094, 1289, 1415, 1613 e 1726 cm^{-1} . Os espectros azuis nas mesmas figuras estão relacionados ao material impresso no substrato de polipropileno, com diferentes perfis para cada um. A Figura 80B (4x lente de aumento) mostrou um comportamento característico de espectro de emissão, devido ao efeito Raman de ressonância causado pela energia incidente do laser de 532 nm. Nesse caso, uma banda intensa com vários picos pode ser observada na faixa de 2400-2800 cm^{-1} , devido à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Também é possível observar a contribuição do substrato, em menor intensidade, especialmente os picos em 1613 e 1726 cm^{-1} .

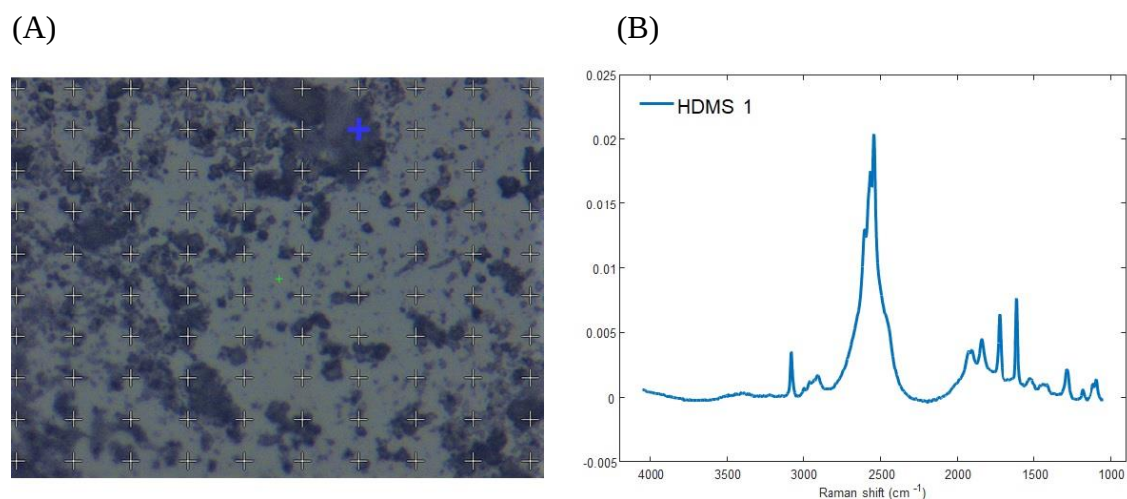
Em relação ao espectro do HDMS 1 na Figura 78B, não é possível visualizar tal perfil resolvido a essa magnitude de amplificação. Apenas bandas largas podem ser observadas, mais especificamente, em torno de 1200-2000 cm^{-1} e 2400-2800 cm^{-1} . Quando uma ampliação de 50x é empregada, picos mais resolvidos são observados, para ambos os materiais (Figuras 79B e 81B). O perfil de emissão característico de európio em torno de 2500 cm^{-1} é observado em destaque e fornece um perfil específico de acordo com seu ambiente químico, determinado pelo ligante específico.

Figura 78 - (A) Imagens RGB do material HDMS 1 com lente de aumento 4x; (B) Perfil espectral respectivo, no qual, o vermelho apresenta o espectro de substrato BOPP, e o azul o espectro do HDMS .



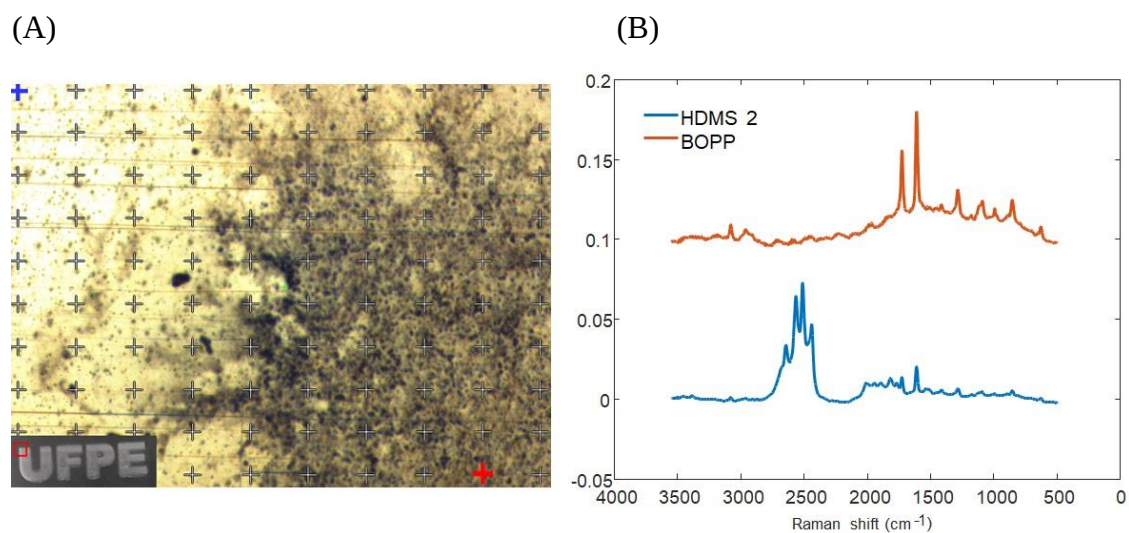
Fonte: O autor (2019).

Figura 79 - (A) Imagens RGB do material HDMS 1 com lente de aumento 50x; (B) Perfil espectral respectivo do material impresso.



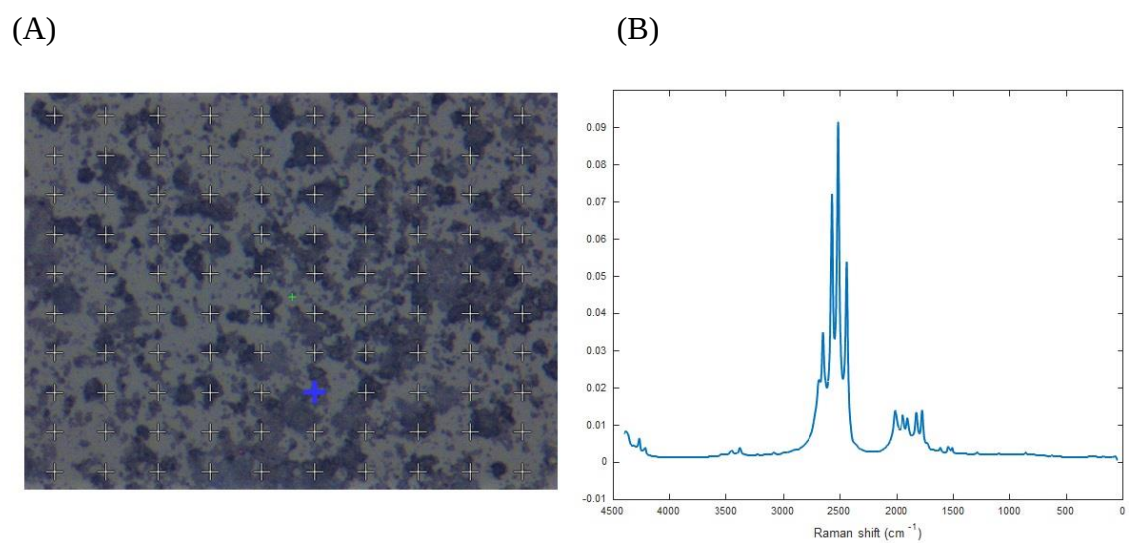
Fonte: O autor (2019).

Figura 80 - (A) Imagens RGB do material HDMS 2 com lente de aumento 4x; (B) Perfil espectral respectivo, no qual, o vermelho apresenta o espectro do substrato BOPP, e o azul o espectro do HDMS 2.



Fonte: O autor (2019).

Figura 81: (A) Imagens RGB do material HDMS 2 com lente de aumento 50x; (B) Perfil espectral respectivo do material impresso.



Fonte: O autor (2019).

6 CONCLUSÕES

Em vista dos resultados apresentados, as tintas e os dispositivos atendem a requisitos bastante versáteis para aplicação forense, pois são facilmente sintetizados, relativamente econômico, não apresentam citotoxicidade, apresentam rápida resposta aos estímulos realizados, além de apresentarem características difíceis de falsificar porque mostram múltiplos estímulos externos.

As novas tintas apresentaram resultados satisfatórios frente à impressora tipo *DoD* (*Drop-on-Demand*) com a técnica piezoelétrico, na qual possibilitou confecção de dispositivos com propriedades de luminescência com e sem bilho a olho nu através de estímulos externos. Desse modo, abrindo possibilidades para manofaturas de dispositivos com tais propriedades para a área forense.

Os dispositivos podem ser desenhados de forma a apresentarem diferentes níveis de segurança, revelando informações diferentes por meio da ativação da luminescência de diferentes lantanídeos ou diferentes ligantes orgânicos. Além disso, o dispositivo apresentou fácil manuseio e detecção a partir de equipamentos portáteis como a lâmpada de UV a 365 nm. Análises mais sofisticadas como MEV, Fluorescência e espectroscopia de Raman puderam ser empregados na identificação do material. Essas diversidades de técnicas analíticas empregadas mostraram que o dispositivo proposto possuiu características morfológicas, espectroscópicas e ópticas bastantes específicas, gerando um perfil particular ao material.

Além disso, a facilidade da impressão do material em substratos do tipo adesivo polimérico transparente proporcionou ao dispositivo um potencial para aplicação forense, podendo ser utilizado, por exemplo, na forma de selos de segurança, em documentos, associando diferentes informações em um único dispositivo.

7 PERSPECTIVAS

- Realizar decaimento a baixa temperatura dos híbridos contendo íon európio complexado em meio de água deuterada, para determinar a quantidade de água coordenado no Eu^{3+} ;
- Realizar análises por ressonância magnética nuclear (RMN) de sólido para elucidação a estrutura dos ligantes suportada na sílica MCM48;
- Realizar sínteses variando outros parâmetros, como temperatura e tempo de reação, objetivando investigar o rendimento dos híbridos;
- Sintetizar novos híbridos a partir de ligantes derivados de ácidos carboxilatos, calixarenos, criptatos, β -dicetonastos e heterobiarais ou quaisquer fósforos complexados em todas séries lantanídeo do lantânio ao lutécio ligados covalentemente a sílica mesoporosa tais como MCM48 e outras, objetivando elaborar novas tintas e dispositivos de segurança para aplicações forenses;
- Propor tintas em diferentes proporções em outros solventes, bem como estudos que atentem o processo de impressão como: medição das propriedades reológicas das tintas (por exemplo, viscosidade, tensão superficial e etc.), interações da gota com o substrato, comportamento pós-jateamento das gotas impressas e possíveis formações de gotas satélites;
- Adicionar aditivos nas tintas como resinas de polivinil butiral (PVB) e surfactantes, objetivando avaliar a aderência no substrato e sua estabilidade, respectivamente;
- Investigar a viabilidade *in vitro* e *in vivo* à 300 mg.mL^{-1} , se necessário, adicionar estabilizantes como surfactantes objetivando melhorar suas estabilidades e em consequência sua viabilidade;
- Confeccionar novos dispositivos em outros substratos como de papel e etc;
- Confeccionar novos selos de segurança que podem conter códigos de barras, QR-codes ou qualquer tipo de mensagem criptografada. Esses selos podem ser desenhados de forma que a distribuição do material com diferentes composições químicas, seja pelo uso de diferentes íons metálicos ou diferentes ligantes orgânicos que possam fornecer diferentes informações.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, B. L.; HOLLOWAY, P. H. Role of the surface in luminescent processes. **Chemical reviews**, v. 104, n. 12, p. 5783–5801, 2004.
- AGHAEI, H. et al. Investigation on bioactivity and cytotoxicity of mesoporous nano-composite MCM-48/hydroxyapatite for ibuprofen drug delivery. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7355–7362, 2014.
- AGUIAR, F. P. et al. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenediaminetetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 538–546, 2016.
- ALFREDO SÁNCHEZ, SONIA MORANTE-ZARCERO, DAMIÁN PÉREZ-QUINTANILLA, ISABEL SIERRA*, I. DEL H. Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non-pretreated natural waters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 23, p. 6983–6990, 2010.
- AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação (Mestrado em química)- Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- ANDERSON, N. et al. Sensors and Actuators A : Physical Highly sensitive screen printed strain sensors on flexible substrates via ink composition optimization. **Sensors & Actuators: A. Physical**, v. 290, p. 1–7, 2019.
- ANDRES, J. et al. A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks. **Adv. Funct. Mater.** v.24, p 5029-5036, 2014.
- ARMATAS, G. S.; KANATZIDIS, M. G. Mesostructured germanium with cubic pore symmetry. **Nature**, v. 441, n. 7097, p. 1122–1125, 2006.
- AZEVEDO, C. B.; BATISTA, T.; FARIA, E. H. DE. Nanospherical Silica as Luminescent Markers Obtained by Sol – Gel. 2015.
- AZEVEDO, L.A. De biomateriais a supramoléculas teranósticas: a inovação terapêutica destinada a proteger, transportar e entregar moléculas bioativas de forma planejada. Dissertação (Mestrado em ciência de materiais) -Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- BELIAN, M. F. **Éteres Coroa Com Íons Lantanídeos: De Compostos De Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados De Sílica**. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
- BERRY, M. T.; MAY, P. S.; XU, H. Temperature Dependence of the $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0$ Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 22, p. 9216–9222, 1996.
- BINNEMANS, K. 1Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical reviews**, v. 109, p. 4283–4374, 2009.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry**

Reviews, v. 295, p. 1–45, 2015.

BOEHM, R. D. et al. Inkjet printing for pharmaceutical applications. **Biochemical Pharmacology**, v. 17, n. 5, p. 247–252, 2014.

BRANDÃO, J. M. DE O. B. Documentoscopia por Microespectroscopia Raman e Microscopia de Força Atômica. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

BRITO, H. .; MALTA, O. .; MENEZES, J. F. . Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 336–339, 2000.

CAO, Q. Y. et al. Novel luminescent europium(III) complexes covalently bonded to bis(phosphino)amine oxide functionalized MCM-41. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 1, p. 48–51, 2009.

CERRATO-ALVAREZ, M. et al. Fast and direct amperometric analysis of polyphenols in beers using tyrosinase-modified screen-printed gold nanoparticles biosensors. **Talanta**, 2018.

CHEN, C. Inkjet Printing of Microcomponents : Theory , Design , Characteristics and Applications. In: **Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes**. [s.l: s.n.]. p. 45.

CHEON, J.; LEE, J.; KIM, J. Inkjet printing using copper nanoparticles synthesized by electrolysis. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2639–2643, 2012.

CHI, Z. et al. Recent advances in organic mechanofluorochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 10, p. 3878–3896, 2012.

COLILLA, M.; GONZÁLEZ, B.; VALLET-REGÍ, M. Mesoporous silicananoparticles for the design of smart delivery nanodevices. **Biomater. Sci.**, v. 1, n. 2, p. 114–134, 2013.

COSTA, I. F. DA. Complexos de íons lantanídeos com EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana: preparação e sensibilização da luminescência por ligantes β -dicetonatos. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal da Paraíba, 2014.

COSTA, F. B. Investigação espectroscópica e estudo do mecanismo de conversão descendente de energia em vidros TeO₂-WO₃ co-dopados com íons. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Estadual Paulista, 2016.

COTTON, S. Lanthanide and actinide chemistry. **Uppingham: John Wiley & Sons**, 2006.

D'ALMEIDA, M. L. O. E. A. Documentoscopia o papel como suporte de documentos. **PT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : IC - Instituto de Criminalística**, São Paulo, 2015

DA LUZ, L. L. et al. Inkjet Printing of Lanthanide-Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 49, p. 27115–27123, 2015.

DALY, R. et al. Inkjet printing for pharmaceuticals – A review of research and manufacturing. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 494, n. 2, p. 554–567, 2015.

DANG, M. C. et al. Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication

using inkjet printing technology. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology PAPER**, v. 6, 2015.

DE ALMEIDA, M. R. et al. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 170–177, 2013.

DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO, S.; DO CARMO RANGEL, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

DEAN, J. A. et al. Lange's Handbook of Chemistry. **Choice Reviews Online**, v. 1260, n. 1987, p. 5–6, 1994.

DERBY, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 395–414, 2010.

DOLATYARI, L.; YAFTIAN, M. R.; ROSTAMNIA, S. Adsorption characteristics of Eu(III) and Th(IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 174–184, 2016.

DONG, Y. Q.; LAM, J. W. Y.; TANG, B. Z. Mechanochromic Luminescence of Aggregation-Induced Emission Luminogens. **The journal of physical chemistry letters**, v. 6, n. 17, p. 3429–3436, 2015.

DOU, C. et al. Multi-stimuli-responsive fluorescence switching of a donor-acceptor π -conjugated compound. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 6, p. 666–670, 2011.

DUARTE, A. P. et al. Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium (III) Complex. **The Journal of Physical Chemistry C**, n. Iii, p. 505–515, 2012.

LUCENA, MARCELLA M. A. Marcadores Luminescentes para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, avaliação da toxicidade e aplicação da rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)]. Tese (Doutorado em Ciências de materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

FAUSTINO, W. M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 269–273, 2013.

FECHETE, I. et al. Single crystals of mesoporous tungstenosilicate W-MCM-48 molecular sieves for the conversion of methylcyclopentane (MCP). **Applied Surface Science**, v. 257, n. 7, p. 2791–2800, 2011.

FEIFEL, S. C.; LISDAT, F. Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. **Journal of Nanobiotechnology**, v. 9, n. 1, p. 59, 2011.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

FIROUZI, A. et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. **Science**, v. 267, n. 5201, p. 1138–1143, 1995.

- G.F. DE SA, O. L. M. A et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.196, p. 165–195, 2000.
- GANJI, S. et al. RhNPs/SBA-NH₂: a high-performance catalyst for aqueous phase reduction of nitroarenes to aminoarenes at room temperature. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1813, 2014.
- GE, J. et al. Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 23, p. 4342–4345, 2007.
- GEBAUER, J. S. et al. Tailoring metal oxide nanoparticle dispersions for inkjet printing. **Journal of Colloid And Interface Science**, 2018.
- GU, Y. J.; YAN, B. Eu³⁺/Sm³⁺ hybrids based with 8-hydroxybenz[de]anthracen-7-one organically modified mesoporous silica SBA-15/16. **Solid State Sciences**, v. 50, p. 9–17, 2015.
- HARTMANN, M. Re V iews Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 4577–4593, 2005.
- HOFFMANN, F. et al. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.
- HOU, X. et al. Tunable solid-state fluorescent materials for supramolecular encryption. **Nature communications**, v. 6, p. 6884, 2015.
- HOZHABR ARAGHI, S.; ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 68–77, 2015.
- HUANG, J. et al. Visual indication of enviromental humidity by using poly(ionic liquid) photonic crystals. **Chemical Communications**, v. 46, n. 23, p. 4103–4105, 2010.
- HUBER, B. et al. Microelectronic Engineering Inkjet-printed resistive memory cells for transparent electronics. **Microelectronic Engineering**, v. 194, n. March, p. 85–88, 2018.
- JEONG, S. et al. Fast and scalable printing of large area monolayer nanoparticles for nanotexturing applications. **Nano Letters**, v. 10, n. 8, p. 2989–2994, 2010.
- JIANG, K. et al. Triple-Mode Emission of Carbon Dots: Applications for Advanced Anti-Counterfeiting. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 210096, p. 7231–7235, 2016.
- JONKHEIJM, P. et al. Chemical strategies for generating protein biochips. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, n. 50, p. 9618–9647, 2008.
- KANG, J. S. et al. Wrinkled silica/titania nanoparticles with tunable interwrinkle distances for efficient utilization of photons in dye-sensitized solar cells. **Scientific Reports**, v. 6, n. August, p. 1–14, 2016.
- KARAPANAGIOTIS, I. et al. Facile method to prepare superhydrophobic and water repellent cellulosic paper. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.
- KERATOCYTES, H. et al. The Effects of Nonporous Silica Nanoparticles on Cultured. p. 0–9, 2018.

- KIM, T.-W.; CHUNG, P.-W.; LIN, V. S.-Y. Facile Synthesis of Monodisperse Spherical MCM-48 Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 17, p. 5093–5104, 2010.
- KIM, W. J.; NYK, M.; PRASAD, P. N. Color-coded multilayer photopatterned microstructures using lanthanide (III) ion co-doped NaYF₄ nanoparticles with upconversion luminescence for possible applications in security. **Nanotechnology**, v. 20, n. 18, p. 185301, 2009.
- KISHIMURA, A. et al. Rewritable phosphorescent paper by the control of competing kinetic and thermodynamic self-assembling events. **Nature materials**, v. 4, n. 7, p. 546–549, 2005.
- KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710–712, 1992.
- KRUK, M. et al. Optimization of silica / surfactant ratio in MCM-41 synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 55–62, 2005.
- KWON, S. et al. Silica-based mesoporous nanoparticles for controlled drug delivery. **Journal of tissue engineering**, v. 4, n. 0, 2013.
- LEE, C. H.; LIN, T. S.; MOU, C. Y. Mesoporous materials for encapsulating enzymes. **Nano Today**, v. 4, p. 165–179, 2009.
- LEE, J. et al. Universal process-inert encoding architecture for polymer microparticles. **Nat Mater**, v. 13, n. 5, p. 524–529, 2014.
- LENAERTS, P. et al. Study of the luminescence of tris (2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide (III) complexes covalently linked to 1 , 10-phenanthroline-functionalized hybrid sol – gel glasses. v. 114, p. 77–84, 2005.
- LI, K.; CHEN, W.; ZHANG, L. Controllable printing droplets on demand by piezoelectric inkjet : applications and methods. **Microsystem Technologies**, 2017.
- LI, X. et al. A Stimuli-Responsive Smart Lanthanide Nanocomposite for Multidimensional Optical Recording and Encryption. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 10, p. 2689–2693, 2017.
- LI, Y.; YAN, B.; YANG, H. Construction, characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium(III) complexes covalently bonded to SBA-15 Directly functionalized by modified ??-diketone. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3959–3968, 2008.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005a.
- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Spectroscopic study of the Eu³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005b.
- LIN, Z.; TRAILLE, A.; TENTZERIS, M. M. Inkjet Printing of Radio Frequency Electronics : Design Methodologies and Application of Novel Nanotechnologies. v. 135, n. March 2013, p. 1–14, 2019.
- LINARES, N. et al. Mesoporous materials for clean energy technologies. **Chem. Soc.**

Rev., v. 43, n. 22, p. 7681–7717, 2014.

LIU, Q. et al. Liu Qing Liu. **Organic Electronics**, 2019.

LIU, Y. et al. A self-monitored fluorescence DNA anti-counterfeiting system based on silica coated SYBR Green I/DNA gelatin nanoparticles. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, n. 24, p. 5939–5948, 2017.

LIU, Y.; AI, K.; LU, L. Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4804–4810, 2011.

LOO, J. F. C. et al. Integrated Printed Micro fluidic Biosensors. **Trends in Biotechnology**, 2019.

LUCENA, M. A. M. et al. Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017.

MA, M. et al. A disposable molecularly imprinted electrochemical sensor based on screen-printed electrode modified with ordered mesoporous carbon and gold nanoparticles for determination of ractopamine. **JEAC**, 2016.

MA, Q. et al. Near-Infrared-Light-Mediated High-Throughput Information Encryption Based on Inkjet Printing of Upconversion Nanoparticles. **Inorg. Chem. Front.**, p. 1166–1172, 2017.

MAITI, S. et al. Reversible Lithium Storage in Manganese 1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal–Organic Framework with High Capacity and Rate Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16357–16363, 2015.

MAJOUL, N.; AOUIDA, S.; BESSAÏS, B. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 388–391, 2015.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quimica Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, 2003.

MARQUES, L. F. Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora , 2014.

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

MARTIN, G. HOATH, S. D; HUTCHINGS, I.M. Inkjet printing - The physics of manipulating liquid jets and drops. **Journal of Physics: Conference Series**.v.105, 2008.

MERUGA, J. M. et al. Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 12, p. 2221, 2014.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 49, p. 114–151, 2015.

MOSMANN, T. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival:

Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays. **Journal of Immunological Methods**, v. 65, p. 55–63, 1983.

MURUGADOSS, S. et al. Toxicology of silica nanoparticles : an update. **Archives of Toxicology**, v. 91, n. 9, p. 2967–3010, 2017.

MUTAI, T.; SATOU, H.; ARAKI, K. Reproducible on-off switching of solid-state luminescence by controlling molecular packing through heat-mode interconversion. **Nature Materials**, v. 4, n. 9, p. 685–687, 2005.

NAWROCKI, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 779, n. 1–2, p. 29–71, 1997.

NGO, C. V.; CHUN, D. M. Laser Printing of Superhydrophobic Patterns from Mixtures of Hydrophobic Silica Nanoparticles and Toner Powder. **Scientific Reports**, v. 6, n. October, p. 1–9, 2016.

NORMAN, L. et al. **química orgânica**. Editora. Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.

OECD/EUIPO. Trade in counterfeit and pirated goods: mapping the economic impact. OECD/ European Union Intellectual Property Office, 2016.

OLIVEIRA, C. F. De compostos de coordenação a metal-organic frameworks : Síntese , Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Novos Materiais. Tese (Doutorado em química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

OLIVEIRA, R. S. DE. Síntese, caracterização e estudo fotofísico de complexos de 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-dissulfonato com íons lantanídeos. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, 2012.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABA, Y. J. Attachment of 3- Aminopropyl triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 12963–12971, 2008.

PAWAN, KUMARA et. al. Highly-luminescent dual mode rare-earth nanorods assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications. **J. Mater. Chem. C**, v.2, p 10468-10475, 2014.

PARK, SANG KYU et.al. Stimuli-Responsive Reversible Fluorescence Switching in a Crystalline Donor-Acceptor Mixture Film: Mixed Stack Charge-Transfer Emission versus Segregated Stack Monomer Emission. **Angew.Chem. Int.Ed.**,v.55,p.55,203 – 207, 2016.

PARK, JOO-HEE et.al. The Effect of Silica Nanoparticles on Human Corneal Epithelial Cells. **Nature Publishing Group. Scientific Reports**.v.6.2016

PEARSON. Hard and soft acids and bases. **J. American chem. society.**, v. 85, n. I, p. 3553–3539, 1953.

PENG, C. Synthesis and luminescence properties of SBA-15 functionalized with covalently bonded ternary europium complex. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 8, p. 440–443, 2005.

PEREIRA, L. Processual Civil Documentoscopia : elementos de segurança e desafios. p. 1–3, 2017.

PIRES, G. P. Materiais híbridos magnético-luminescentes envolvendo complexos de íons

lantânídeos tese (doutorado em química) - Universidade Federal da Paraíba, 2016.

QIANG, Z.; BAO, X.; BEN, W. MCM-48 modified magnetic mesoporous nanocomposite as an attractive adsorbent for the removal of sulfamethazine from water. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4107–4114, 2013.

RAUT, N. C. Inkjet printing metals on flexible materials for plastic and paper electronics plastic and paper electronics. **J. Mater. Chem. C**, v. 6, p. 1618-1641, 2018.

RENESSE, R. L. VAN. Optical Document Security. **ed. Artech House. Boston**. 2004

RESENDE FILHO, J. B. M. DE. Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescente de complexos de európio com ligantes 2-Acildan-1,3-Dionatos e Heteroaromáticos. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal da Paraíba, 2011.

ROBERTSON, C. et al. Surface modification and porosimetry of vertically aligned hexagonal mesoporous silica films. **RSC Adv.**, v. 6, n. 114, p. 113432–113441, 2016.

RODRIGUES, V. M. Simulação computacional de um sistema de refrigeração de adsorção acionado por gases quentes de exaustão. v. 99, 2013.

RONDA, C. R. Luminescence: From Theory to Applications. **WILEY-VCH Verlag gMBh & kgAa**, 2008.

SÁNCHEZ, L. C. M. Nanocompósitos híbridos luminescentes formados por nanotubos de carbono, complexos de lantânídeos e polivinil butiral. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SARANTÓPOULOS, et al. Embalagens Plásticas Flexíveis, **CETEA/ITAL**, p.267, 2002.

SCHUMACHER, K. et al. Characterization of MCM-48 materials. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4648–4654, 2000.

SHEN, X.; YAN, B. Barcoded materials based on photoluminescent hybrid system of lanthanide ions-doped metal organic framework and silica via ion exchange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 468, p. 220–226, 2016.

SILVA, IRAN FERREIRA DA. Complexos de isotiocianatos de lantânídeos com quelantes aromáticos: supressão da luminescência mediada pela transferência de energia tripleto-estado de transferência de carga. Dissertação (Mestrado em Química) - universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2011.

SLOWING, I. I. et al. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. **Advanced drug delivery reviews**, v. 60, n. 11, p. 1278–1288, 2008.

SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A. et al. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 11, p. 4093–4138, 2002.

SOLOVYOV, L. A. et al. X-ray diffraction structure analysis of MCM-48 mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3233–3237, 2005.

SOLOVYOV, L. A. Diffraction analysis of mesostructured mesoporous materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 9, p. 3708–3720, 2013.

SONG, Z. et al. Invisible Security Ink Based on Water-Soluble Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 8, p. 2773–2777, 2016.

SOUSA, F. L. N. et al. Printable UV personal dosimeter: Sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. **Materials Research Express**, v. 3, n. 4, 2016.

SOUZA, A. DE et al. Optical properties of Eu-doped hybrid materials prepared from dimethyl and methyl alkoxides precursors. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 551–557, 2013.

SOUZA, E. R. Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São paulo, 2008.

SUH, W. H. et al. Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience. **Progress in Neurobiology**, v. 87, n. 3, p. 133–170, 2009.

SUN, H. et al. Smart responsive phosphorescent materials for data recording and security protection. **Nature communications**, v. 5, n. April, p. 3601, 2014.

SUN, T. et al. Anti-counterfeiting patterns encrypted with multi-mode luminescent nanotagants. **Nanoscale**, v. 9, n. 8, p. 2701–2705, 2017.

SYAMCHAND, S. S.; SONY, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 190–215, 2015.

TEOTONIO, E. E. DE S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas. **Tese de Doutorado**, 2004.

THIRUMALAI, R. et al. A slippery molecular assembly allows water as a self-erasable security marker. **Scientific reports**, v. 5, p. 9842, 2015.

TIAN, E. et al. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1116–1122, 2008.

TRANSACTIONS, D.; ROYAL, C.; RSC, C. Luminescent hybrid materials based on covalent attachment of Eu (III) - tris (bipyridinedicarboxylate) in the mesoporous silica host MCM-41. n. June, p. 8318–8330, 2014.

VALLET-REGÍ, M.; GARCÍA, M.; COLILLA, M. **Biomedical Applications of Mesoporous Ceramics - Drug delivery, Smart Materials and Bone Tissue Engineering**. **Taylor & Francis Group**, LLC, 2012.

VASCONCELOS, E. D. S. Complexos de íons lantanídeos com carboxilatos aromáticos: dependência das propriedades fotoluminescentes com a natureza e a posição de substituintes elétron-doadores. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2014.

VASCONCELLOS, MARCOS PAULO RIBEIRO. Redução de espessura de filme BOPP utilizado sobre embalagem. Monografia (Graduação em Engenharia Química)- Universidade de São Paulo, 2014.

WANG, J. et al. Invisible photochromism and optical anti-counterfeiting based on D–A

type inverse diarylethene. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, p. 4571–4577, 2017.

WANG, S. Ordered mesoporous materials for drug delivery. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1–2, p. 1–9, 2009.

WANG, Y.; ČÉPE, K.; ZBOŘIL, R. UV light-switchable transparent polymer films and invisible luminescent inks based on carbon dots and lanthanide complexes. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, n. 30, p. 7253–7259, 2016.

WHANG, D. R. et al. Solid-state phosphorescence-to-fluorescence switching in a cyclometalated Ir(III) complex containing an acid-labile chromophoric ancillary ligand: Implication for multimodal security printing. **Langmuir**, v. 28, n. 44, p. 15433–15437, 2012.

WICKSTRM, H. et al. Inkjet printing of drug-loaded mesoporous silica nanoparticles—a platform for drug development. **Molecules**, v. 22, n. 11, p. 1–20, 2017a.

WICKSTRM, H. et al. Inkjet printing of drug-loaded mesoporous silica nanoparticles—a platform for drug development. **Molecules**, v. 22, n. 11, 2017b.

WILSON, B. et al. Chitosan nanoparticles as a new delivery system for the anti-Alzheimer drug tacrine. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 6, n. 1, p. 144–152, 2010.

WOLFBEIS, O. S. **Lanthanide Luminescence Photophysical, Methods and Applications**. vol. 7 ed. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.

XU, H. et al. Photonic crystal for gas sensing. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 38, p. 6087–6098, 2013.

YAN, B. Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 25, p. 9304, 2012.

YAN, B.; KONG, L. L. Binary and ternary heterometallic (La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺)-Eu³⁺ functionalized SBA-15 mesoporous hybrids: Chemically bonded assembly and photoluminescence. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 7, p. 1195–1203, 2010.

YAN, J. et al. Hexagonal b-Na(Y,Yb)F₄ based core/shell nanorods: epitaxial growth, enhanced and tailored up-conversion emission. **RSC Advances**, v. 7, n. 31, p. 19205–19210, 2017.

ZHONG, K. et al. Instantaneous, Simple, and Reversible Revealing of Invisible Patterns Encrypted in Robust Hollow Sphere Colloidal Photonic Crystals. **Advanced Materials**, v. 30, n. 25, p. 1–8, 2018.

ZHOU, Z.; ZHENG, Y.; WANG, Q. Extension of novel lanthanide luminescent mesoporous nanostructures to detect fluoride. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 1530–1536, 2014.

ZHU, X. et al. An AIE-active boron-difluoride complex: multi-stimuli-responsive fluorescence and application in data security protection. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 50, n. 85, p. 12951–4, 2014.

APÊNDICE A - METODOLOGIA DO FLUIDO IMPRIMÍVEL

Para que o fluido utilizado seja imprimível, isto é, que o comportamento microfluídico seja tal que ao aplicar uma tensão de ejeção suficiente para expelir gotas tenha-se gotas esféricas e uniformes, se faz necessário calcular e analisar o parâmetro de imprimibilidade, denominado Z (DERBY, 2010). O valor de Z fornece informações sobre o comportamento do fluido que se deseja imprimir pela tecnologia *Drop on Demand*. Para a formação de gotas estáveis deve-se manter os valores de Z entre 1 e 10. Valores onde $Z < 1$ correspondem a um fluido que é bastante viscoso e a dissipação viscosa evita a queda/ejeção das gotas, valores de $Z > 10$ correspondem a um fluido com viscosidade baixa, que favorece a formação de gotas satélites. O valor do parâmetro Z corresponde a o inverso do número de Ohnesorge (Oh).

$$Z = \frac{1}{Oh}$$

O número de Ohnesorge por sua vez, pode ser calculado a partir dos números de Reynolds (Re) e de Weber (We):

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re}$$

O valor de We é calculado a partir da velocidade de ejeção das gotas (v), da densidade do fluido (ρ), do diâmetro do bico de impressão (a) e da tensão superficial do fluido (γ):

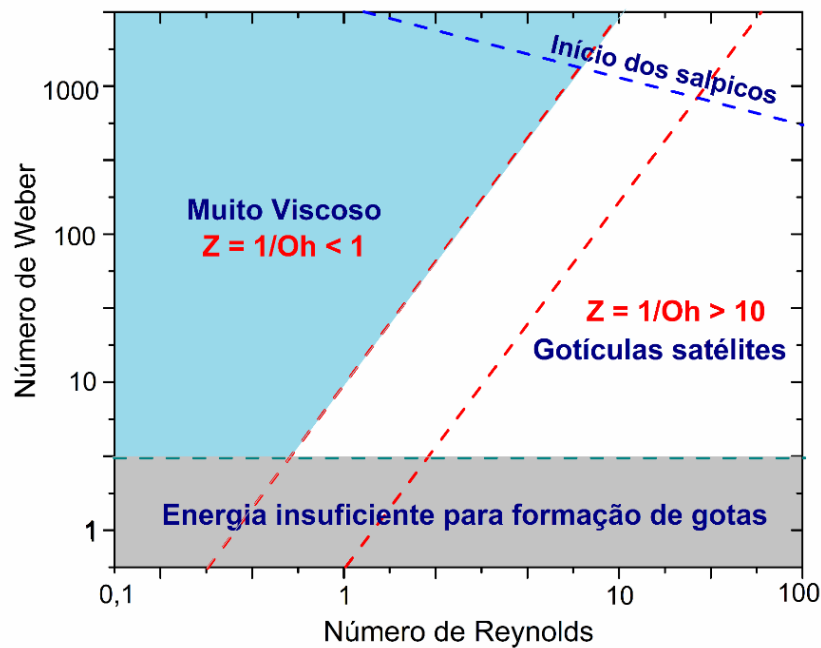
$$We = \frac{v^2 \rho a}{\gamma}$$

O valor de Re pode ser calculado a partir da velocidade média de ejeção do fluido (v), densidade (ρ), o diâmetro do bico de impressão (a), e a viscosidade (η):

$$Re = \frac{v \rho a}{\eta}$$

Uma maneira de facilitar a visualização da imprimibilidade de um fluido é através do diagrama de imprimibilidade (Figura A1) onde as propriedades de regime do fluido usado para impressão *DoD* são esboçados através da relação entre o número de Re e de We . (DERBY, 2010)

Figura A1 - Diagrama das regiões dos coeficientes físicos de Weber (We), Reynolds (Re) e Ohnesorge (Oh).



Fonte: Adaptado de Derby (2010).

Nele é possível ter uma visão do comportamento do fluido de acordo com o valor de Z .

Outra barreira que deve ser considerada no processo de formação da gota é a interface fluido/ar. Para que a gota possa ser ejetada dos bicos de impressão, ela deve ter energia suficiente para vencer esta barreira, ou seja, uma velocidade mínima que possibilite sua ejeção (DUINEVELD *et al.*, 2001). Esta velocidade de ejeção relaciona a tensão superficial (γ), a densidade do fluido (ρ), e o diâmetro dos bicos de ejeção (a) :

$$v_{min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho a} \right)^{1/2}$$

Nestes cálculos a velocidade mínima (v_{min}) é equivalente a velocidade da gota ejetada pelos bicos de impressão da impressora (v):

$$v_{min} = v$$

Como o fluido utilizado para impressão neste trabalho corresponde a uma mistura de etanol e etileno glicol que contém o híbrido disperso na solução, a viscosidade (η),

tensão superficial (γ) e densidade (ρ) da solução foram calculadas. A influência das partículas sólidas de híbrido dispersos nesta solução foi considerada desprezível no caso. A proporção dos fluidos foi estabelecida por tentativa e erro, de modo a obter um parâmetro Z entre 1 e 10 que corresponde a um fluido imprimível. Os cálculos para esta proporção estão descritos nos seguintes cálculos:

Tabela A1 - Parâmetros de viscosidade (η), tensão superficial (γ) e densidade (ρ) da água, etanol e etileno glicol.

Solvente	Viscosidade a 20°C (Pa.s)	Tensão superficial a 20°C (N.m⁻¹)	Densidade a 20°C (Kg.m⁻³)
Etanol	1,095x10 ⁻³	0,0223	0,789x10 ³
Etileno glicol	16,2x10 ⁻³	0,0477	1,11x10 ³

Fonte: O autor (2017).

A1. CÁLCULOS DOS PARÂMETROS PARA O FLUÍDO ETANOL/ETILENO GLICOL (93:7)

Viscosidade

Para a solução etanol/etilenoglicol (93:7)

$$\eta = \text{Viscosidade} = \eta_{\text{solução}}$$

$$\eta_{\text{solução}} = [\% (\text{etanol}) \times \eta_{\text{etanol}} + \% (\text{etilenoglicol}) \times \eta_{\text{etilenoglicol}}] / 100$$

$$\eta_{\text{solução}} = [(93 \times 1,095 \times 10^{-3}) + (7 \times 16,2 \times 10^{-3})] / 100$$

$$\eta_{\text{solução}} = 0,215235 / 100$$

$$\eta_{\text{solução}} = \mathbf{2,15235 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}}$$

Tensão superficial

$$\gamma = \text{tensão superficial} = \gamma_{\text{solução}}$$

$$\gamma_{\text{solução}} = [(\% \text{ etanol} \times \gamma_{\text{etanol}}) + (\% \text{ etilenoglicol} \times \gamma_{\text{etilenoglicol}})] / 100$$

$$\gamma_{\text{solução}} = [(93 \times 0,0223) + (7 \times 0,0477)] / 100$$

$$\gamma_{\text{solução}} = [2,0739 + 0,3339] / 100$$

$$\gamma_{\text{solução}} = 2,4078 / 100$$

$$\gamma_{\text{solução}} = 0,024078 \text{ N.m}^{-1}$$

Densidade da solução

$$\rho = \text{Densidade} = \rho_{\text{solução}}$$

$$\rho_{\text{solução}} = (\% \text{ etanol} \times \rho_{\text{etanol}}) + (\% \text{ etilenoglicol} \times \rho_{\text{etilenoglicol}})$$

$$\rho_{\text{solução}} = (0,93 \times 0,789 \times 10^3) + (0,07 \times 1,11 \times 10^3)$$

$$\rho_{\text{solução}} = 733,700 + 77,7$$

$$\rho_{\text{solução}} = 811,4 \text{ ou } 0,8114 \times 10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$$

A velocidade mínima de ejeção foi calculada considerando o diâmetro dos bicos de impressão de 10pL da Dimatix Materials Printer, que correspondem a $2,1 \times 10^{-5} \text{ m}$.

$$v_{\min} = \left(\frac{4\gamma}{\rho a} \right)^{1/2}$$

$$v_{\min} = \sqrt{4 \times 0,024078 / 0,8114 \times 10^3 \times 2,1 \times 10^{-5}} = 2,43617$$

A partir do valor da velocidade mínima de impressão, os coeficientes de Re , We e Oh foram calculados:

- Reynolds:

$$Re = \frac{v \rho a}{\eta}$$

$$Re = \frac{2,43617 \times 0,8114 \times 10^3 \times 2,1 \times 10^{-5}}{0,00215235} = 19,3$$

- Weber:

$$We = \frac{v^2 \rho a}{\gamma}$$

$$We = \frac{(2,43617)^2 \times 0,8114 \times 10^3 \times 2,1 \times 10^{-5}}{0,024078} = 4,2$$

- Ohnesorge:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re}$$

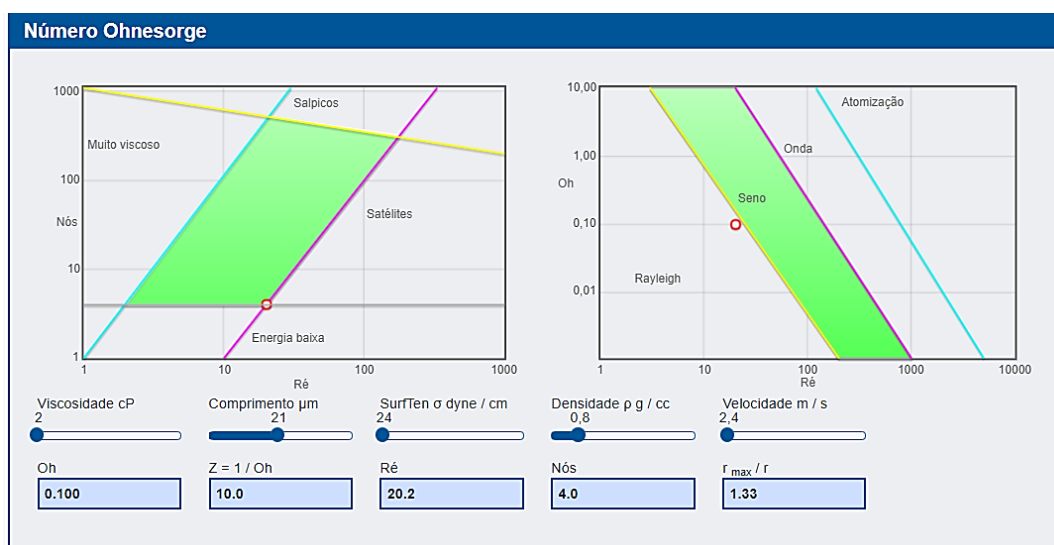
$$Oh = \frac{\sqrt{4,2}}{19,3} = 0,1062$$

A partir do coeficiente de Oh o valor de Z foi calculado para verificar se o fluido que seria impresso seria imprimível.

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{1}{0,1062} = 9,41$$

Como $Z=9,41$, o fluido é considerado imprimível. A representação do fluido utilizado nos experimentos no diagrama imprimibilidade (Figura A2) mostra que apesar do fluido encontrar-se no limite de imprimibilidade entre a formação de gotas satélites e baixa energia para ejeção, ainda pode ser utilizado para gerar gotas estáveis para a impressão.

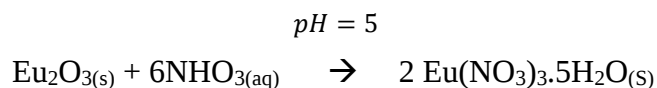
Figura A1 - Diagrama de diagrama imprimibilidade dos fluídos.



Fonte: www.stevenabbott.co.uk/practical-coatings/ohnesorge.php (2019)

APÊNDICE B - SÍNTESE DO NITRATO DE EURÓPIO TRIVALENTE Eu(III)

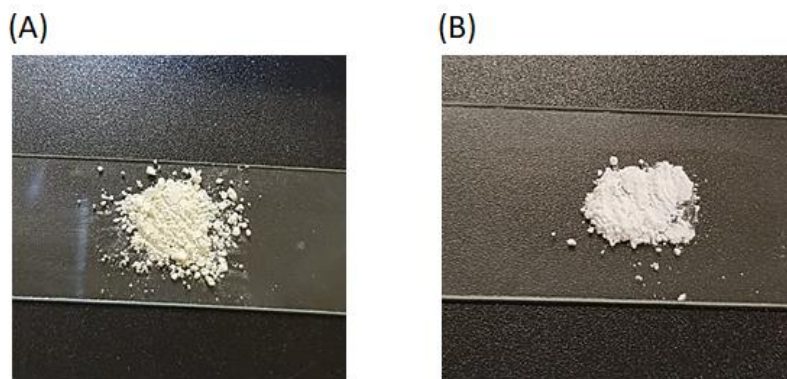
Os nitratos de európio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foi sintetizado com base na metodologia já fundamentada no laboratório BSTR: foi obtido a partir da reação do óxido de európio com ácido nítrico (PA) e água destilada, segundo equação química abaixo (equação 1).



O sal foi preparado em um béquer, no qual pesamos 1g do óxido de lantanídeo (1g) e adicionamos 20 mL água destilada. O sistema foi submetido à agitação magnética e aquecimento e, em seguida, adicionamos gota a gota, 5 mL de ácido nítrico (PA) até que a solução se tornasse límpida. Em seguida a solução foi evaporada, submetendo o sistema ao aquecimento ($\sim 90^\circ \text{C}$), até a secura onde logo após adicionamos mais 20 ml de água destilada repetimos todo o procedimento até o pH ficar em torno de 5.

APÊNDICE C - IMAGEM DOS HÍBRIDOS COM LANTANÍDEO

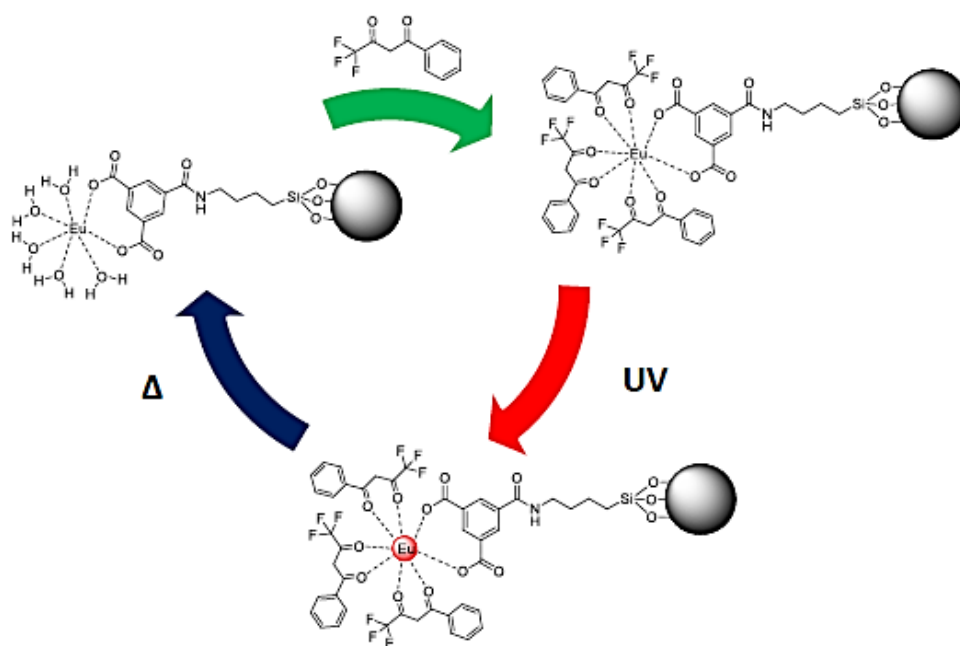
Figura C1: Fotografia dos híbridos MCM48-EuBTC e MCM48-EuDAMIC.



Fonte: O autor (2019).

**APÊNDICE D - ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DA REVERSIBILIDADE
DO HÍBRIDO FRENTE AOS ESTÍMULOS: ADIÇÃO DO BTFA, LUZ UV E
CALOR**

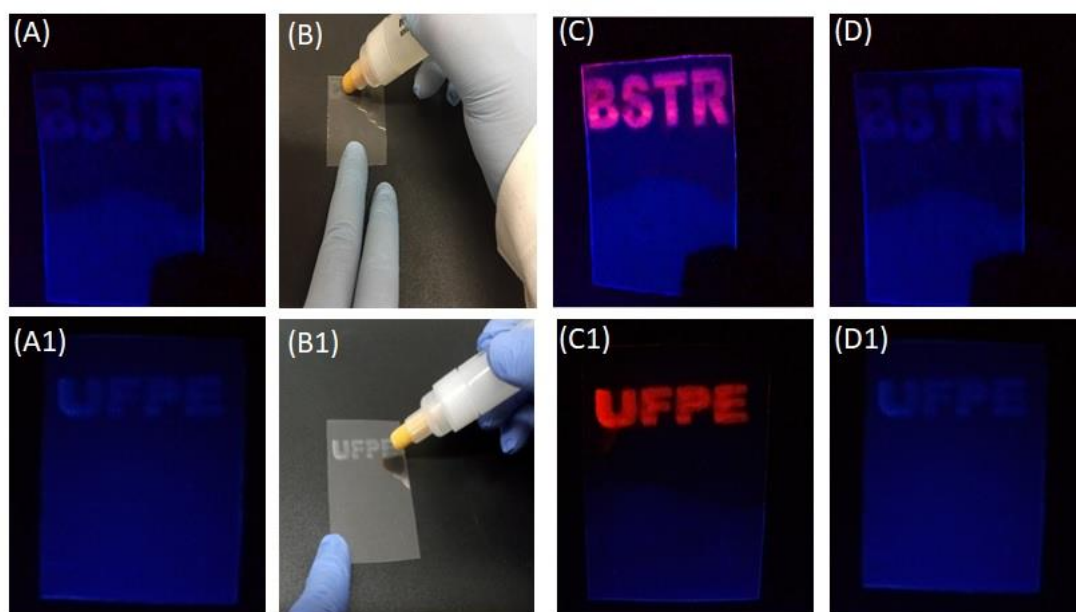
Figura D1 - Esquema da complexação do híbrido MCM48-EuBTC com o ligante BTFA formando o MCM48-Eu(btfa)_xBTC e em seguida luminescência frente ao UV e a reversibilidade total do sistema através do estímulo de valor.



Fonte: O autor (2018).

**APÊNDICE E - FOTOGRAFIA DA REVERSIBILIDADE DO DISPOSITIVO
HÍBRIDO COM MULTISTÍMULO DE SEGURANÇA DHMS 1 (BSTR) E
DHMS 2 (UFPE)**

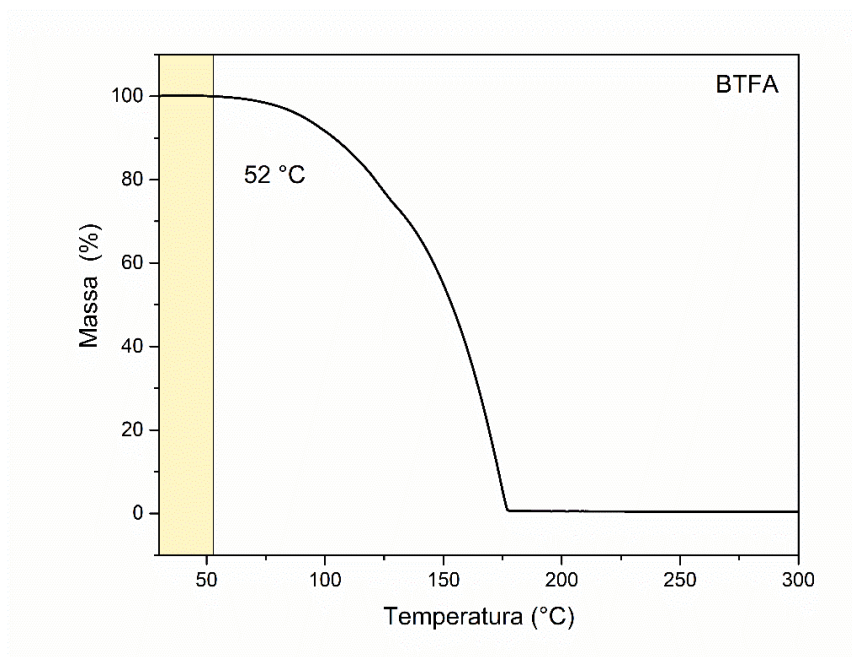
Figura E1 - Fotografias dos níveis de segurança do dispositivo frente aos estímulos externos: (A e A1) Dispositivo sob a luz UV sem a imersão do ligante BTFA; (B e B1) Imersão do ligante BTFA com a caneta marcador no dispositivo (C e C1) Luminescência do dispositivo frente ao UV após a imersão do ligante BTFA (D e D1) Observação do quenching da luminescência sob luz UV a partir da exposição do soprador térmico ~70 °C por ~2s.



Fonte: O autor (2018)

APÊNDICE F - TGA DO BTFA

Figura F1: Termogravimetria do BTFA



Fonte: O autor (2016)

REFERÊNCIAS

DERBY, B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, n. 1, p. 395–414, 2010.

AH, Mutsaers KAH, *et al.* Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. **Proc. Conf. Org. Light-Emit. Mater. Devices**. 2001.

APÊNDICE G - PUBLICAÇÕES

Artigos

AZEVEDO, LEANDRO ARAÚJO; DA LUZ, LEONIS L.; SOUZA FERRO, JAMYLLE NUNES ; BARRETO, EMILIANO OLIVEIRA ; SILVA, RICARDO OLIVEIRA ; JÚNIOR, SEVERINO ALVES ; ALVES, IANE VASCONCELOS BEZERRA VASCONCELOS . New Supramolecular Nano-aggregate of Curcumin-Curcubit[7]uril: Synthesis, photophysical properties and biocompatibility evaluation. Photochemical & Photobiological Sciences, v. 16, p. 663-671, 2017. Doi: 10.1039/C6PP00408C.

RIOS, NATHALIA P.S.M. ; DE AZEVEDO, LEANDRO A. ; NEVES, ROBERTA C.S. ; JÚNIOR, SEVERINO ALVES ; FALCÃO, EDUARDO H.L. Synthesis of luminescent gel-like materials based on glutamate and neodymium(III). MATERIALS LETTERS, v. 230, p. 69-71, 2018. Doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.033.

COSTA, LUCIANA AMARAL DE MASCENA ; LIMA, FILIPE CÁSSIO SILVA DE ; VIANA, RODRIGO DA SILVA ; ARAUJO, SILVANY DE SOUSA ; WISCHRAL, AUREA ; SOUZA, HELIVALDO DIÓGENES DA SILVA ; ATHAYDE-FILHOA, PETRÔNIO FILGUEIRAS DE ; AZEVEDO, LEANDRO ARAÚJO DE ; JÚNIOR, SEVERINO ALVES ; ADRIÃO, MANOEL ; MATHIS, J. MICHAEL . Abstract 5877: Antitumor activity of the mesoionic compound MI H 2.4 on breast cancer cell lines. cancer Research, v. 78, p. 5877-5877, 2018. DOI: 10.1158/1538-7445.

Patentes

COMPOSTO FARMACÊUTICO DERIVADO DO MESIÔNICO PARA TRATAMENTO DO CÂNCER. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 08/11/2016. Número do registro: BR1020160261120.

IMOBILIZADOR PARA RADIOTERAPIA DO CÂNCER DA CABEÇA E PESCOÇO OBTIDO PELA IMPRESSÃO 3D DE NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16/03/2018. Número de registro: BR 10 2018 005231 4.

***DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM APLICAÇÕES FORENSES: BIOCOMPATÍVEIS, MULTI ESTÍMULOS, LUMINESCENTES, REVERSÍVEIS E INSTANTÂNEOS.** Patente: Privilégio de Inovação. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 16/01/2019. Número do registro: BR10201900091.

NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS. 2019, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 05/07/2019. Número do registro: BR10201901381.

*Patente da tese.

Participação de banca

VASCONCELOS, I.B; JÚNIOR, S.A; AZEVEDO, L. A.. Participação em banca de MAYARA NASCIMENTO DE OLIVEIRA. **ADMINISTRAÇÃO ORAL DE FÁRMACOS MEDIADA POR POLÍMERO HIPER-RAMIFICADO OTIMIZAÇÃO DA FARMACOCINÉTICA DA INDOMETACINA PARA ARTRITE REUMATÓIDE**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biomedicina) - Universidade Federal de Pernambuco. 2015.