



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019000916-0 A2



(22) Data do Depósito: 16/01/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 04/08/2020

(54) **Título:** DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM APLICAÇÕES FORENSES: BIOCOMPATÍVEIS, MULTI ESTÍMULOS, LUMINESCENTES, REVERSÍVEIS E INSTANTÂNEOS

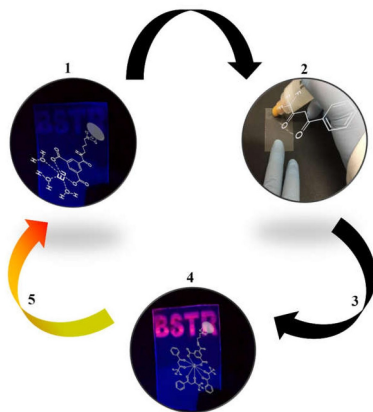
(51) **Int. Cl.:** C09D 5/00; C09K 11/77.

(52) **CPC:** C09D 5/00; C09K 11/77.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS.

(72) **Inventor(es):** SEVERINO ALVES JÚNIOR; LEANDRO ARAÚJO DE AZEVEDO; ARTURO GAMONAL RUIZ-CRESPO; LEONIS LOURENÇO DA LUZ; ROSELY SANTOS DE QUEIROZ; JAMYLLÉ NUNES DE SOUZA FERRO; CAROLINA SANTOS SILVA; PETRUS D'AMORIM SANTA CRUZ OLIVEIRA; EMILIANO DE OLIVEIRA BARRETO.

(57) **Resumo:** DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM APLICAÇÕES FORENSES: BIOCOMPATÍVEIS, MULTI ESTÍMULOS, LUMINESCENTES, REVERSÍVEIS E INSTANTÂNEOS A presente patente refere-se à síntese e confecção de tintas e dispositivos, com aplicações forenses, baseados em compostos híbridos contendo complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) suportados em sílica do tipo MCM48 impressos em polímero adesivo transparente de polipropileno biorientado. Esta nova invenção proporciona uma forma simples e segura de armazenar informações com diferentes níveis de segurança a partir de materiais biocompatíveis. As informações podem ser reveladas e suprimidas a partir de estímulos externos: adição de um reagente específico (estímulo químico) seguido da exposição à radiação UV, $\lambda = 365 \text{ nm}$ (estímulo físico) para revelar o material e tratamento térmico (estímulo físico) para suprimir a luminescência. O estímulo químico ocorre a partir da imersão do β -dicetona 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA), por meio de uma caneta marcadora, no sistema híbrido promovendo a complexação no Eu^{3+} . Uma vez complexado, o BTFA substitui a água de coordenação no híbrido, conferindo, uma luminescência visível quando exposto ao UV. A supressão da luminescência acontece com quenching provocado a partir do aquecimento por meio do soprador térmico à $\sim 70^\circ \text{C}$ em ciclos de aproximadamente dois segundos de exposição. Nesse último, a luminescência é extinguida totalmente devido (...).



DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM APLICAÇÕES FORENSES: BIOCOMPATÍVEIS, MULTI ESTÍMULOS, LUMINESCENTES, REVERSÍVEIS E INSTANTÂNEOS

01. A presente patente refere-se à síntese e confecção de tintas e dispositivos de segurança impressos com possíveis aplicações forenses, baseados em compostos híbridos contendo complexos de lantanídeo suportados em sílica do tipo MCM48.

02. A crescente preocupação com a segurança de informações e rastreamento de documentos geram grande interesse no desenvolvimento de dispositivos e materiais com propriedades que permitam o desenvolvimento de tecnologias 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, umidade, absorção de gás (ou vapor), pH, temperatura, irradiação de luz (UV, ou laser), campo magnético, tensão mecânica, e espécies iônicas (ZHONG KUO, et.al., Instantaneous, Simple, and Reversible Revealing of Invisible Patterns Encrypted in Robust Hollow Sphere Colloidal Photonic Crystals. Adv. Mater. 2018).

03. É desejável que esses dispositivos de segurança apresentem propriedades como: síntese fácil, baixo custo, bons rendimentos, baixa toxicidade, resposta rápida, mensurabilidade, reprodutibilidade, que sejam ecológicos e, principalmente, difíceis de serem falsificados (ANDRES, J. et al. A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 32, p. 5029–5036, 2014).

04. Além das características citadas, 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 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 requerem instrumentação mais avançada, como a espectroscopia Raman, fotoluminescência, Infravermelho, Imagens

Hiperespectrais, entre outros, podem ser alternativas para acessar outras informações, já não disponíveis com os equipamentos mais simples. (PEREIRA, L. Processual Civil Documentoscopia: elementos de segurança e desafios. p. 1–3, 2017. Disponível em: http://ambitojuridico.com.br/site/?n_link=revista_artigos_leitura&artigo_id=18459. acesso em: 11/12/2017 e TKACHENKO, I. *et al.* Two-level QR code for private message sharing and document authentication. **IEEE Transactions on Information Forensics and Security**, v. 11, n. 3, p. 571-583, 2016)

05. Muitos esforços têm sido feitos na busca por técnicas de codificação com as características apresentadas acima. Muitos dos compostos já propostos apresentam limitações frente às aplicações desejadas por serem tóxicos (como os quantum dots CdS, CdSe, CdTe) (PAWAN KUMARA, J. D. AND B. K. G. Highly-luminescent dual mode rare-earth nanorods assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications. **Journal of Materials Chemistry C**, p. 1–9, 2014.), instáveis (como corantes luminescentes) ou ainda porque suas propriedades já são conhecidas por falsificadores. (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.)

06. 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 de apresentarem baixa toxicidade, a parte metal-orgânica do híbrido (complexo) apresenta moléculas de água coordenadas ao íon Ln^{3+} , funcionam como supressor da luminescência do íon e fazendo com que não seja possível sua observação a olho nu. Com a adição de um agente complexante como o 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. (Cao, Q. Y.; Chen, Y. H.; Liu, J. H.; Gao, X. C. **Inorg. Chem. Commun.** 2009; SYAMCHAND, S. S.; SONY, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 190–215, 2015.; 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 β -diketone. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3959–3968, 2008).

07. As impressões de padrões com estes híbridos foram realizadas em uma impressora de materiais do tipo *DoD* (*Drop-on-Demand*). Essa impressora apresenta diferentes vantagens, na qual 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). O controle na velocidade de ejeção/deposição da gota. Desse modo, a impressão pode ser feita em temperatura ambiente, garantido a integridade da amostra, ao contrário da impressão a jato de tinta, por exemplo, cujo acionamento é realizado por aquecimento térmico. Além da flexibilidade e adaptabilidade do processo, diversos parâmetros de impressão são controlados, garantindo alta precisão e reprodutibilidade dos padrões impressos. (MARTIN., GRAHAM D, et.al., Inkjet printing - the physics of manipulating liquid jets and drops *Journal of Physics: Conference Series* 105 (2008) 012001 e SOUSA, FELIPE L.N., et.al., Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink *Mater. Res. Express* 3 .2016).

08. O material desenvolvido, descrito nesta patente, pode ser empregado na produção de selos transparentes de segurança contendo, por exemplo, códigos de barras, códigos QR e/ou informações adicionais que só possam ser acessadas com diferentes métodos analíticos. Assim, diferentes níveis de segurança podem ser adicionados a um único selo, protegendo as informações de acordo com a necessidade. Nesse contexto, o design deste material atende aos requisitos desejáveis para aplicação forense, pois é de fácil obtenção, aplicação, não apresenta toxicidade, além de ter detecção fácil e rápida. (ANDRES, J. et al. A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with lanthanide-based inks. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 32, p. 5029–5036, 2014) Todas essas características tornam o material extremamente atrativo para o desenvolvimento de tecnologias e dispositivos de segurança para documentos, principalmente porque ser de difícil falsificação, visto que apresentam respostas reversíveis a múltiplos estímulos externos.

09. Dois sistemas baseados em sílica são descritos como representativos: um consiste da funcionalização das nanopartículas de sílica mesoposrosa do tipo MCM48 com agente quelante contendo apenas grupos carboxilatos (ácido 1, 3, 5-benzenotricarboxílico) e o segundo, a funcionalização com um agente quelante contendo grupos carboxilatos e piridinico (ácido quelidâmico).

10. As confecções dos materiais híbridos foram realizadas em 5 etapas:

11. Na primeira etapa houve a síntese do MCM48 que foi, empregando metodologia adaptada de Kin, Chung e colaboradores.(KIM, T.; CHUNG, P.; LIN, V. S. Facile Synthesis of Monodispersed MCM-48 Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size. **Chem. Mater.** V.22,p. 5093-5104. 2010.) Na síntese, misturou-se sob agitação mecânica 0,5 g de Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB, sigma aldrich, 98%), 2,05g de Pluronic®F-127 (F127, sigma aldrich) diluído em 96 mL de água destilada, 43 mL de etanol absoluto (ETOH, Merck, 99,9% P.A) e 11 mL de solução de hidróxido de amônio a 29% (sigma Aldrich). Após a completa dissolução dos reagentes, adicionou-se 2 mL de Tetraetil Ortosilicato (TEOS, sigma Aldrich, 98%), 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 condições 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 à 550°C em ar por 4 horas, para a remoção da fase orgânica.

12. Na segunda etapa, realizou-se a funcionalização do MCM48 com o agente silano aminopropil 3-(triétoxissilano) (APTES, Sigma Aldrich, 95%). Na síntese, 100 mg do 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, o suspenso foi precipitado por centrifugado 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.

13. Na terceira etapa, foi obtido o híbrido MCM48-BTC a partir da reação do produto da segunda etapa com o ácido trimésico (H₃BTC) (Sigma Aldrich, 95%) (figura 1). Na síntese, foi utilizada a metodologia proposta por Qing Li e colaboradores. (LI. QING et. al., Preparation, characterization, and highly effective mercury adsorption of L-cysteine-functionalized mesoporous silica. **New J. Chem.**, 2014, 38, 248-254). No procedimento foram misturados 28 mL de dimetilformamida (DMF, DAMIC), 280 mg de MCM48-APTES, 260 mg (1,23 mmol) de H₃BTC, 260 mg (1,26 mmol) Diciclohexilcarbodiimide (DCC, Sigma Aldrich, 99%) e 15,3 mg (0,1mmol) 4-dimetilaminopiridina (DMPA, Sigma Aldrich,99%). A mistura foi submetida a refluxo, sob atmosfera de nitrogênio e aquecimento (100 °C) por 36 horas. Posteriormente, o

sistema foi centrifugado a 6000 rpm e o precipitado lavado em quantidades iguais de DMF, água e etanol absoluto na proporção de 4 vezes e, por fim, com cetona. O sólido, de coloração marro claro, foi seco a 60 °C a pressão reduzida por 5 horas.

14. A reação do MCM48-APTES com o H₃BTC na terceira etapa, ocorreu a partir da reação entre a amina primária e o ácido carboxílico para a formação de amida, conforme ilustração da figura 1 (reação 1). Nessa reação, ocorre um ataque nucleofílico no carbono polarizado do carboxilato; por se tratar de uma reação lenta, a mesma é catalisada pelo DCC e DMPA para acelerar o processo, mantendo-se a temperatura acima de 100°C para eliminar toda água e garantir a formação da amida. (NORMAN, L. et al. química orgânica. 2. ed. **editora guanabara**. Rio de Janeiro. 1976).

15. A quarta etapa foi realizada a ligação na superfície da sílica MCM48 com o TESPEC-DAMIC (figura 2), e consequente obtenção do MCM48-DAMIC, foi realizada a partir da adaptação de protocolo desenvolvido por Fujiwara e colaboradores (FUJIWARA, M. et al. Photoinduced Acceleration of the Effluent Rate of Developing Solvents in Azobenzene-Tethered Silica Gel. **acsnano**, v. 2, n. 8, p. 1671–1681, 2008). Na abordagem empregada foram misturados, sob agitação mecânica e refluxo a 120 °C por 24 h, 0,222 g (1,21 mmol) de ácido quelidâmico (DAMIC, Sigma aldrich, 95%), 0,300 g (1,21 mmol) 3-(triethoxysilil) propylisocyanate (TESPIC, Sigma aldrich, 95%) e 1,5 mL de DMF. Ao fim do processo, foi adicionada ao sistema 0,5 mL de suspensão tolueno seco e MCM48 (65 mg). A mistura final foi submetida a refluxo novamente por mais 24h, e, em seguida, centrifugada a 6000 rpm e lavada 3 vezes com uma mistura de DMF e tolueno na proporção de 1:1, obtendo um sólido branco que, por sua vez, foi seco a 70°C por 5 horas sob pressão reduzida.

16. A reação do TESPIC com o ácido quelidâmico (DAMIC) na quarta etapa, se deu por meio de uma reação direta, na qual o ataque nucleofílico acontece no carbono da carbonila do isocianato (NCO), em consequência deste carbono ser mais suscetível ao ataque nucleofílico como pode ser visto no esquema na figura 2 (reação 2). (NORMAN, L. et al. química orgânica. 2. ed. **editora guanabara** Rio de Janeiro. 1976)

17. Uma vez obtidos os híbridos MCM48-BTC e MCM48-DAMIC, na quinta etapa foi realizada a complexação com íons Eu³⁺, obtendo novos híbridos MCM48-Eu(H₂O)_xBTC e MCM48-Eu(H₂O)_xDAMIC. Para essa síntese, foram utilizados 50mg de cada um dos compostos

(MCM48-BTC e MCM48-DAMIC) variando a proporção do nitrato de európio (previamente sintetizado usando o método de síntese já estabelecido no grupo laboratório de terras raras (BSTR)) em 0,1 mmol, 0,2 mmol e 0,3 mmol. O nitrato de európio foi solubilizado em 3 mL de água destilada empregando um reator de microondas de borossilicato com capacidade de 10 mL.

18. 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, com potência de 100 W por 20 minutos (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.) Ao final, as amostras foram centrifugadas e lavadas com água 5 vezes e, posteriormente, com acetona, para facilitar a secagem e secos em estufa à vácuo 60°C por 5h.

19. Os híbridos obtidos nas sínteses foram denominados das seguintes formas:

MCM48-BTC = H-B;

MCM48-Eu(H₂O)BTC = H-Eu(H₂O)B;

MCM48-DAMIC = H-D;

MCM48-Eu(H₂O)DAMIC = H-Eu(H₂O)D.

20. A preparação das tintas (sexta etapa) foram realizadas a partir da dispersão de 3,0 mg dos híbridos em 10 mL de solução de etanol/etileno glicol (93:7), por sonicação durante 30 min (180 W, 40 kHz), conferindo uma viscosidade dentro da faixa de líquidos imprimíveis, com $Z=9,41$ ($Z > 1$ e $Z < 10$ faixa imprimível) conforme metodologia estabelecida por Brian Derby. (DERBY, BRIAN. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. **Annu. Rev. Mater. Res.** 2010. 40:395–414) A impressão das tintas (sétima etapa) foi realizada em uma impressora Dimatix Materials Printer (DMP) 2800 (FUJIFILM Dimatix Inc.) (figura 3).

21. A tinta foi introduzida em cartuchos descartáveis DMC-11610, contendo 16 bicos com 21 µm de diâmetro cada, linearmente espaçados a 254 µm, e cujo volume de cada gota ejetada na impressão foi de 10 pL. Os cartuchos preenchidos com 1 mL do fluido, foram submetidos a uma tensão de ejeção da gota de 23 V nos 16 bicos injetores, que tiveram sua onda de ejeção otimizada

especificamente para este fluido. O substrato utilizado para as impressões foi o filme adesivo transparente bio orientado (BOPP) da marca Marterprint®.

22. Todas as impressões foram realizadas sobre este substrato empregando a técnica *Drop-on-demand* (DoD) à temperatura ambiente. O número de camadas impressas variou entre 5, 10, 20, 30 e 40 camadas e o intervalo entre as impressões foi de 90s, para a evaporação do solvente. As impressões foram realizadas repetidas vezes para verificação da precisão e repetitividade e reprodutividade.

23. O agente químico revelador na oitava etapa consistiu de uma solução etanólica 3 mM de 4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA, Sigma Aldrich), 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. O processo de revelação dos padrões impressos consistiu em pincelar a região impressa, com a caneta e posterior exposição a luz UV.

24. As quantificações do íon európio complexado nos híbridos (H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D) foram realizadas via titulação complexométrica com solução ácido mol.L⁻¹ de etileodiamino tetra-acético (EDTA) (figura 3). Na metodologia, usou-se a solução do sobrenadante resultante da complexação dos íons Eu³⁺ com os grupos quelantes, presentes na superfície do híbrido, para a titulação. De acordo com os resultados ilustrados na figura 3, mostrou-se que, como esperado, ocorreu uma melhor complexação do íon európio (Eu³⁺) no H-Eu(H₂O)D quando comparado com o H-Eu(H₂O)B, isso ocorre devido à presença do nitrogênio na molécula do DAMIC. (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, 2005.) Frente aos resultados obtidos e expostos na figura 3, os híbridos H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D foram obtidos a partir da concentração de 2 mmol e 1 mmol de Eu³⁺ respectivamente a figura 4 ilustra a proposta dos complexos híbridos dos materiais sugerindo três águas de coordenação.

25. Os experimentos de biocompatibilidade dos 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 µg.mL⁻¹) em incubadora umidificada em atmosfera com 5% de CO₂ a 37° C.

26. Para os testes, as células foram cultivadas em meio isento de soro. O efeito de MCM48, H₃BTC, BTFA, DAMIC, MCM48-APTES, H-B, H-Eu(H₂O)B, H-D, H-Eu(H₂O)D, H-Eu(btfa)B e H-Eu(btfa)D na viabilidade celular 3T3 foi avaliado por ensaio MTT. (T. MOSMANN, Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays, **J. Immunol. Methods**, 1983, 65, 55–63.) Resumidamente, as células foram semeadas em uma placa de 96 poços (7 x 10³ células/poço) durante a noite e tratadas com diferentes concentrações das amostras (3, 30, 100 e 300 µg/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-difeniltiazólio em PBS) (Sigma-Aldrich - EUA) foram adicionados a cada poço e incubado 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. Porcentagem percentual de células de viabilidade foi calculado através da seguinte relação: (células tratadas com DO/células não tratadas com DO) X 100.

27. As caracterizações foram realizadas em duas etapas: a primeira com os híbridos não impressos (H-Eu(H₂O)B) e H-Eu(H₂O)D) e a segunda etapa com os mesmos impressos (IH-Eu(H₂O)B e IH-Eu(H₂O)D).

28. Na primeira etapa os compostos foram caracterizados por: difração de raio x (DRX) da empresa Rigaku do modelo SmartLab[®]; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da empresa Perkin Elmer (modelo: Spectrum 400, na região 4000 a 500 cm⁻¹; microscopia eletrônica de varredura (MEV) modelo Mira tecscan, que opera em 3 modos: alto vácuo; baixo vácuo e modo ambiental; área de superfície e porosimetria utilizando o sistema de análise da Micromeritics ASAP 2420; fotoluminescência e tempo de vida empregando um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA.

29. Na figura 5 estão representados os padrões de difração de raios X de pó, com varredura entre 1-10° (2θ), do MCM48 e dos híbridos H-B, H-Eu(H₂O)B, H-D e H-Eu(H₂O)D. O padrão de difração exibido pelo MCM48, com um pico intenso em 2,7 ° (hkl; 211), é compatível com a

estrutura cúbica característico para este material.(SOLOVYOV, L. A. et al. X-ray diffraction structure analysis of MCM-48 mesoporous silica. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, 2005 e SOLOVYOV, L. A. Diffraction analysis of mesostructured mesoporous materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 9, 2013),

esse mesmo pico também foi observado nos difratogramas das demais amostras (H-B, H-Eu(B), H-D e H-Eu(D)), indicando que não houve mudança estrutural na plataforma após funcionalização.

30. No espectro de FTIR do MCM48 (Figura 6A (a)) observa-se uma banda em 1132 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação do grupo siloxano (Si-O-Si). A banda em 875 cm^{-1} é atribuída ao da ligação (Si-O). Entre 1500 e 3700 cm^{-1} , são observadas bandas de absorção referentes a estiramentos de grupos hidroxila (-OH) de moléculas de água dissolvida e de grupo silanol (Si-OH) presente na sílica. (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.) As bandas correspondentes ao APTES (figura 6A (b)) aparecem bandas em 2975 cm^{-1} e 2876 cm^{-1} o que correspondem às vibrações (C-H) e em 3384 cm^{-1} relacionada as vibrações simétricas (ν_s) dos grupos (N-H), respectivamente. Em 1688 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} , 1282 cm^{-1} e 972 cm^{-1} estão presentes as bandas relativas às deformações das ligações (N-H) e (C-H), e estiramentos das ligações C-N e Si-O-C respectivamente. (MAJOUL, N.; AOUIDA, S.; BESSAÏS, B. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 388–391, 2015.) O MCM48-APTES (figura 6A (c)) apresentou bandas nas regiões de 1544 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} associadas aos grupos (N-H) e (-CH₂), confirmando a presença do APTES ligado ao MCM48.

31. O espectro de FTIR do H₃BTC (figura 6A (d)) exhibe bandas na região de 2660 - 2400 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos do grupo (OH-) do ácido. A deformação axial da ligação da carbonila (C=O) do ácido carboxílico é observada em 1710 cm^{-1} e a deformação axial da 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 a deformação C-OH no plano e em 904 cm^{-1} e a deformação (C-OH) fora do plano (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. e E. R. Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes. p. 131, Tese de Doutorado. UFPE. Recife. 2008.).

32. O espectro do H-B (figura 6A (e)) mostra o sinal correspondente a deformação axial da ligação (C=O) do ácido carboxílico em 1655 cm^{-1} e a deformação axial da ligação (C=C) do anel aromático em 1560 cm^{-1} . Os picos atribuídos às deformações (C-OH) são observados em 1435 cm^{-1} e 1360 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, é possível observar em 1132 e 875 cm^{-1} bandas relacionadas aos modos vibracionais (Si-O-Si) e Si-O. No espectro do H-Eu(H₂O)B (figura 6A (f)), foi identificada a presença das bandas referentes aos estiramentos C=O em 1670 cm^{-1} e deformação angular (C-OH) em 1445 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} . Nestas regiões é possível encontrar duas bandas referente à deformação axial (C-O) do ácido carboxílico, muitas vezes havendo sobreposição. (PAIVA DONALD L., et. al., Introdução a espectroscopia. 4º ed. ed. **Cengage Learning**. 2010)

33. O espectro de FTIR do TESPIC (figura 6B (b)) apresentou banda forte e intensa na região em 2270 cm^{-1} do grupo isocianato (NCO). A reação do TESPIC e DAMIC foi acompanhada pelo desaparecimento dessa banda e o surgimento da banda do grupo carbamato (-NH(CO)O-) em 1690 cm^{-1} , observada principalmente no composto H-Eu(D) (figura 7B (e)) e sobreposto pela banda do C=O no composto H-D.

34. No espectro do DAMIC (figura 6B (c)) foram observadas duas bandas estreitas nas regiões em 3600 e 3500 cm^{-1} , resultantes da ligação dimérica, a banda larga em 2455 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{ass}) do grupo (OH-) do dímero ácido e do grupo (OH-), ligado ao anel piridínico do composto. A deformação axial da ligação (C=O) do ácido carboxílico é observada em 1720 cm^{-1} , enquanto que na região entre 1650 e 1550 cm^{-1} encontram-se as bandas relacionadas aos estiramentos da ligação (C=N) e à deformação axial da ligação (C=C) do anel aromático. Em 1400 - 1330 cm^{-1} observam-se as bandas relacionadas com as deformações fora do plano do grupo (C-OH). (LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005; e SOUZA, E. R. Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes. p. 131, 2008.) .

35. No espectro do H-D (figura 6B (d)) é possível observar a banda referente à carbonila (C=O) na região de 1655 cm^{-1} , bem como as bandas dos estiramentos da ligação (C=N) e a deformação axial da ligação (C=C) do anel aromático; em $1400 - 1330\text{ cm}^{-1}$ as deformações fora do plano do grupo (C-OH), como observado no DAMIC isolado. O espectro do composto H-Eu(H₂O)D (figura 6B (e)) apresentou estiramento simétrico (ν_s) do grupo (COO⁻); neste espectro era esperado um indicativo da coordenação do íon európio com o grupo (COO⁻), porém essa banda foi sobreposta pelo estiramento da ligação do grupo siloxano $\delta(\text{Si-O-Si})$ em 1132 cm^{-1} . Outro indicativo de que a reação foi bem-sucedida é o desaparecimento da banda da ligação (C=N) do DAMIC, onde há a coordenação do íon európio.

36. Na figura 7, encontram-se os resultados da microscopia eletrônica de varredura do MCM48, H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D. As imagens mostraram uma morfologia esférica com uma distribuição homogênea de tamanhos, apresentando dimensões em torno de 140 nm, 180 nm e 150 nm para MCM48, H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D, respectivamente. Uma interessante característica relacionada às dimensões do material está relacionada com o fato de que partículas menores podem dispersar melhor em solução, produzindo tintas mais estáveis e resultando em impressões com distribuições mais homogêneas, do ponto de vista microscópico, resultado que será apresentada logo abaixo na figura 14. (ALFREDO SÁNCHEZ, et.al., 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; WICKSTRM, H. et al. Inkjet printing of drug-loaded mesoporous silica nanoparticles a platform for drug development. **Molecules**, v. 22, n. 11, 2017a. e Chin-Tai CHEN (2011). **Inkjet Printing of Microcomponents: Theory, Design, Characteristics and Applications**, Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes, Dr. Natalia Kamanina (Ed.), ISBN: 978-953-307-899-1, InTech, Available from [http://www.intechopen.com/books/features-of-liquid-crystal-display-materialsandprocesses/inkjet-printing-of-microcomponents-theory design-characteristics-andapplications](http://www.intechopen.com/books/features-of-liquid-crystal-display-materialsandprocesses/inkjet-printing-of-microcomponents-theory-design-characteristics-andapplications))

37. Na figura 8 estão as análises de porosimetria dos compostos MCM48, H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D. A forma da isoterma para o MCM48 indicou se assemelha ao perfil do tipo IV, característica para materiais mesoporosos, que apresentam tamanho de poros entre 2-50 nm. De acordo com a análise o MCM48 apresentou uma histerese estreita, característica deste tipo de material. Este perfil sugere que os poros apresentam tamanhos em torno de 4 nm ao longo dos canais, tamanhos esperados para esse tipo de sílica. O perfil de histerese difere entre os híbridos H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D, mudança esta que pode estar relacionada à ligação covalente destes ligantes nas paredes dos poros da sílica. (AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. p. 80, 2006; SCHUMACHER, K. et al. Characterization of MCM-48 materials. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4648–4654, 2000 e 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)

38. Na tabela insert na figura 8 estão expostas as áreas superficiais, tamanho e o volume dos poros. Os valores foram obtidos a partir da avaliação da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio nos materiais, utilizando, para isto, os modelos de BET para a área da superfície e BJH para o volume dos poros. Os resultados revelaram que o volume dos poros específicos e a área superficial específica diminui nos compostos H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D quando comparados com MCM48. Esse perfil é um indicativo de que os complexos estão presentes e ligados tanto na superfície quanto dentro dos poros da sílica.

39. Os espectros de luminescência (figuras 9 e 10) foram adquiridos a temperatura ambiente com as amostras no estado sólido. A aquisição dos espectros das amostras contendo európio trivalente (Eu³⁺) complexado foi realizada na forma não impressa (H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D) e impressa no substrato polimérico (IH-Eu(H₂O)B e IH-Eu(H₂O)D).

40. Nas figuras 9 e 10 estão os espectros de excitação (a esquerda) e emissão (a direita) dos compostos H₃BTC, H-B, H-Eu(H₂O)B, DAMIC, H-D e H-Eu(H₂O)D. Os espectros de excitação dos híbridos contendo íon európio sem o ligante β-dicetona (H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D) foram obtidos a partir do monitoramento da emissão em 612 nm (⁵D₀ → ⁷F₂) apresentando os perfis de

excitação característico do íon com máximo em 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$). Ainda nos perfis espectrais, a excitação apresentou bandas largas e intensas, podendo ser atribuídas à absorção do ligante via transição $S_0 \rightarrow S_1$. Ocorrendo a transferência de energia intramolecular do ligante para o íon európio, a transição $S_0 \rightarrow S_1$ é atribuída aos ligantes (H_3BTC e $DAMIC$). Os perfis espectrais destes ligantes isolados também estão apresentados na figura 9 e 10, assim como os perfis espectrais dos híbridos H-B e H-D.

41. O comprimento de onda máximo de excitação para estes compostos e para os híbridos complexados com Eu^{3+} ($H-Eu(H_2O)B$ e $H-Eu(H_2O)D$) foram registrados em: 343 nm (H_3BTC), 400 nm (H-B), 296 nm ($H-Eu(H_2O)B$), 323 nm ($DAMIC$), 293 nm (H-D) e 308 nm $H-Eu(H_2O)D$). As diferenças nos máximos podem ser atribuídas à ligação na sílica e, posteriormente à complexação com o íon lantanídeo.

42. Ainda com relação aos compostos híbridos contendo íon európio ($H-Eu(H_2O)B$ e $H-Eu(H_2O)D$), foi possível observar as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} para os níveis excitados que corresponderam às transições nas regiões de, aproximadamente: 533 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$), 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), 414 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 394 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 381 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$), 375 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$), 361 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$). O $H-Eu(D)$ apresentou transições em 525 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$), 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), 415 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$), 395 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 383 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$), 375 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$) e 361 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$). (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; FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013)

43. Os espectros de emissão (figuras 9 e 10 a direita) para os híbridos contendo Eu^{3+} foram adquiridos centrados em 296 nm para o $H-Eu(H_2O)B$ e 308 nm para o $H-Eu(H_2O)D$. Os perfis de emissão apresentaram bandas características do íon európio trivalente, com as transições dos níveis excitados 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Em todas as amostras o Eu^{3+} exibiu apenas um nível associado à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, o que sugere a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A presença dessa transição associada à alta intensidade da banda da transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sugere que o íon Eu^{3+} nestes materiais está em um ambiente de simetria baixa, podendo ser um sítio de simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Os ligantes isolados H_3BTC e DAMIC e ligados ao MCM48 (H-B e H-D) apresentaram bandas de emissão largas com máximos nos comprimentos de onda em 384 nm, 471 nm, 384 nm e 370 nm, provenientes do processo de fosforescência. (LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005)

44. Os espectros de excitação e emissão dos materiais híbridos com o ligante BTFA (H-Eu(btfa)B, e H-Eu(btfa)D)) estão apresentados nas figuras 11 e 12 respectivamente. Os perfis espectrais de excitação destes compostos apresentaram bandas largas atribuídas à absorção dos ligantes via transição $S_0 \rightarrow S_1$. No composto H-Eu(btfa)B foram registrados dois máximos, um em 308 nm e outro em 370 nm, provenientes da absorção do H_3BTC e do BTFA. Já o H-Eu(H_2O)D apresentou uma única banda com máximo na região em 350 nm. Por fim, as transições referentes ao nível $4f^6$ do íon Eu^{3+} encontram-se nas regiões: 533 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$), 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) e 395 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) para o H-Eu(btfa)B e 533 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_1$), 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), 414 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_3$), 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) para o H-Eu(btfa)D. Os espectros de emissão foram obtidos centrados nos comprimentos de onda em 308 nm e 370 nm no híbrido H-Eu(btfa)B e 350 nm no híbrido H-Eu(btfa)D. Os resultados apresentaram emissão apresentando as transições níveis excitados 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4).

45. As análises de tempo de vida da luminescência estão mostradas na tabela da figura 13 e foram realizadas centradas nos máximos de excitação e emissão de cada híbrido, monitorando, para isto, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, região hipersensível do íon európio trivalente. Os resultados evidenciaram que as curvas de decaimentos apresentaram para um ajuste exponencial, mostrando um modelo adequado de primeira ordem para os híbridos H-Eu(H_2O)B e H-Eu(btfa)D e de segunda ordem para os demais. Os modelos exponenciais foram definidos pelas equações $y = A_1 e^{(-x/t_1)} + y_0$ e $y = A_1 e^{(-x/t_1)} + y_0 + A_2 e^{(-x/t_2)}$, respectivamente.

46. Os híbridos com o ligante β -dicetona (BTFA) apresentaram tempos de vida em milissegundos (ms) maiores. Isso se deve à substituição da molécula de água coordenada ao íon Eu^{3+} . A água nos compostos H-Eu(H_2O)B e H-Eu(H_2O)D atua como supressor da luminescência, de forma que decaimentos não radiativos são favorecidos; observações semelhantes pode ser vistas em outros trabalhos. (AGUIAR, F. P. et al. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminetetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 538–546, 2016) Esse mesmo comportamento foi observado nos compostos impressos no substrato polimérico apresentados na figura 13.

47. Para determinar se o MCM48, BTC, BTFA, DAMIC, MCM48-APTES, H-B, H-Eu(H_2O)B, H-D, H-Eu(H_2O)D, H-Eu(btfa)B e H-Eu(btfa)D afetam a viabilidade celular, as células 3T3 foram tratadas com diferentes concentrações de cada amostra (3, 30, 100 e 300 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) por 24 h. A viabilidade foi avaliada usando um ensaio MTT. Como ilustrado na Figura 14 até uma concentração de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, as amostras mostraram-se não tóxicas. A amostra MCM48-Eu(btfa)DAMIC apresentou o melhor resultado, pois não apresentou toxicidade em nenhuma das concentrações testadas. Entretanto, em especial os produtos finais os híbridos (H-Eu(B), H-Eu(btfa)B, H-Eu(D) e H-Eu(btfa)D) mostraram-se ausentes de citotoxicidade nas concentrações avaliadas nessa patente, resultados promissores para os objetivos da aplicação.

48. Na segunda parte mostra os resultados dos híbridos da impressão na impressora de materiais no substrato (BOPP) (ver figura 15). As caracterizações do impresso foram realizadas sem (IH-Eu(H_2O)B e IH-Eu(H_2O)D) e com a imersão do reagente externo BTFA (IH-Eu(btfa)B e IH-Eu(btfa)D), as medidas foram por meio do MEV, fotoluminescência e tempo de vida. Foi realizado o estudo cinético da luminescência, o qual foi centrada na excitação e emissão nos máximos de cada dispositivo frente ao estímulo térmico. Esse estímulo foi realizado por meio do soprador térmico por um tempo de exposição de 2s no intervalo de 20 segundos.

49. Os resultados obtidos pela análise de MEV (figura 16) revelaram que os híbridos H-Eu(H_2O)B e H-Eu(H_2O)D estão impressos uniformemente no substrato, do ponto de vista microscópico. Os aglomerados apresentados no *insert* das figuras, foram esperadas, haja vista são decorrentes das 20 camadas da impressão depositadas para cada híbrido impresso.

50. Os espectros de excitação e emissão dos híbridos impressos foram obtidos em temperatura ambiente, tanto para os impressos sem o ligante BTFA (IH-Eu(H₂O)B), apresentados na figura 17 (d) e 18 (d, e) e IH-Eu(H₂O)D figura 19 (d)) e figura 20 (d, e), quanto para com o BTFA (IH-Eu(btfa)B, figuras 18 (e,f), e (IH-Eu(btfa)D), figuras 20 e e g). Os espectros de excitação foram adquiridos centrado em 612 nm região hipersensível do íon európio trivalente $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

51. O perfil espectral de excitação do IH-Eu(H₂O)B demonstrou banda larga com regiões mais intensas 274 nm e 386 nm, com máximo de intensidade em 343 nm. Outra banda menos intensa entre 386 nm a 548 nm também pôde ser observada. Esse perfil corresponde à absorção do substrato, como pode ser visto no espectro de excitação do substrato isolado figura 17 (c). É preciso salientar que a banda correspondente ao ligante H₃BTC no híbrido foi sobreposta pela banda do substrato. O composto IH-Eu(H₂O)D (figura 19(d)) apresentou bandas largas de absorção entre 250 nm a 388 nm, com duas bandas intensas com máximos em 286 nm e 343 nm, correspondentes ao ligante DAMIC no híbrido H-Eu(H₂O)D e ao substrato, respectivamente. Os compostos com o ligante BTFA (IH-Eu(btfa)B (figura 17 (e) e figura 18 (e,g)) e IH-Eu(btfa)D (figuras 19 (e) figura 20 (e, g) apresentaram bandas entre 280 nm a 393 nm, ambos com máxima intensidade em 335 nm, que pode ser atribuída à absorção do substrato e do ligante BTFA que se sobrepõe à banda dos ligantes H₃BTC e DAMIC, presentes nos híbridos.

52. Os espectros de emissão do híbrido impresso IH-Eu(H₂O)B figura 18 (d, f) foram adquiridos excitando nos máximos 296 nm e 343 nm e IH-Eu(H₂O)D figura 20 (d, e) nos máximos 286 nm e 343 nm, respectivamente. O perfil das bandas de emissão foram bandas largas entre 365 nm a 558 nm que correspondeu ao substrato, as transições do Eu⁺³ níveis excitados 5D_0 para os níveis 7F_J (F= 0,1,2,3 e 4), foram possíveis serem observadas principalmente o hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) em 612 nm, o hipersensível foi melhor visto quando excitado nos ligantes H₃BTC em 296 nm para o IH-Eu(H₂O)B e no DAMIC em 286 para o IH-Eu(H₂O)D, essa mesma observação foram feitas nos compostos com o ligante BTFA (IH-Eu(btfa)B figura 18(e, g) e IH-Eu(btfa)D figuras 20 (e, g) .

53. O experimento cinético da luminescência foi realizado nos híbridos com o ligante BTFA (IH-Eu(btfa)B e IH-Eu(btfa)D e os resultados estão ilustrados na figura 21. Foram obtidos com excitação centrado em 335 nm e emissão monitorando em 612 nm. A cada intervalo de 20 s, o impresso foi exposto a temperatura $\sim 70^{\circ}\text{C}$ através do soprador térmico. Ao longo do processo de aquecimento foi observado o *quenching* da intensidade do íon európio trivalente Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) em 612 nm. Isso se deve ao fato de que, na medida em que foram realizados os ciclos, houve a sublimação do BTFA até completa retirada do β -dicetona no dispositivo, refletindo na variação da intensidade. Os resultados da cinética revelaram que, para cada 8 ciclos de exposição ao calor para o dispositivo IH-Eu(btfa)B e 18 ciclos para o dispositivo HI-Eu(btfa)D, ocorreu total sublimação do BTFA nestes sistemas.

54. A reversibilidade do sistema foi comprovada a partir da recomplexação do ligante BTFA no dispositivo. A figura 22 A e B estão os perfis de emissão dos híbridos impressos com o BTFA antes da exposição do calor (Figura 22 A, B (a)), após os ciclos do estímulo de calor (Figura 21 A, B (b)) e novamente com a adição do β -dicetona após os ciclos (Figura 22 A, B (c)), respectivamente. Os resultados mostraram total reversibilidade em ciclos para o híbrido IH-Eu(btfa)B e 18 ciclos no IH-Eu(btfa)D ambos podendo ser restaurados para o ciclo inicial como mostra a ilustração na figura 23. Estudos sugerem que o *quenching* provocado pelo estímulo térmico pode ocorrer pela sublimação do BTFA complexado, uma vez esse composto sublima a temperatura entre $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Além disso, a temperaturas mais altas como a empregada 70°C os estados excitados eletrônicos podem ser desativados, levando a uma transferência menos eficiente para o íon európio como observados em outros estudos. (J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva, in: P. Hänninen, H. Härmä (Eds.), *Lanthanide Lumi-nescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, vol. 7, **Springer, Berlin**, p. 256. 2010 e Berry MT, May PS, Xu H J. Temperature Dependence of the Eu^{3+} $^5\text{D}_0$ Lifetime in Europium Tris (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) **Phys Chem** vol.100. p.9216-9222.1996)

55. Nas fotografias na figura 23 é possível observar que o dispositivo impresso sem o ligante BTFA (figura 23 (1)), não exibe luminescência observável a olho nú quando exposto à radiação UV no comprimento de onda 365 nm. Após a imersão do ligante BTFA (figura 23(2)) é possível observar a luminescência, na temperatura ambiente, com brilho intenso.

56. A exposição do dispositivo ao estímulo térmico ($\sim 70^{\circ}\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$) na figura 23(4) evidencia claramente a desativação da luminescência, que é restaurada em seguida gradativamente, após os ciclos de exposição do calor ocorre aos poucos a sublimação do β -dicetona como observado nos resultados encontrados no experimento cinético (figura 21), a medida que o dispositivo é exposto ao estímulo de calor ocorre o total desprendimento do ligante na estrutura, voltando ao estágio inicial do sistema (figura 23 (1)). O mecanismo descrito ilustrado na figura 23 é exemplificado com o dispositivo impresso com o híbrido contendo o ligante H_3BTC ($\text{H-Eu}(\text{btfa})\text{B}$), mas pode ser empregado também para o dispositivo $\text{H-Eu}(\text{btfa})\text{D}$.

57. Em vista dos resultados apresentados, a tinta e o dispositivo atendem a requisitos bastante versáteis para aplicação forense, pois são facilmente sintetizados, relativamente econômicos, não apresentam toxicidade, apresentam rápida resposta aos estímulos realizados, além de serem difíceis de falsificar. O dispositivo pode ser desenhado de forma a apresentar 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). Equipamentos mais sofisticados como o MEV, fluorímetro e espectrômetro de infravermelho podem ser empregados na identificação do material. Essas diversidades de técnicas analíticas empregadas mostram que o dispositivo proposto possui características morfológicas, espectroscópicas e ópticas bastante específicas, gerando um perfil bastante particular ao material. Além disso, a facilidade da impressão do material em papéis do tipo adesivo proporciona ao material um grande potencial para aplicação forense, podendo ser utilizado na forma de selos de segurança associando diferentes informações em um único dispositivo.

58. Figura 1: Esquema da reação do BTC com MCM8-APTES formando MCM48-BTC.
59. Figura 2: Esquema da reação do DAMIC frente ao MCM48-TESPIC obtendo o MCM48-DAMIC.
60. Figura 3: Tabela do rendimento da complexação do íon európio trivalente nos híbridos.
61. Figura 4: Ilustrações dos complexos híbridos dos materiais MCM48-Eu(H₂O) BTC (figura (A)) e MCM48-Eu(H₂O)DAMIC (figura (B)) sugerindo três águas de coordenação.
62. Figura 5: Difração de raio-x-DRX dos compostos: MCM48, H-B, H-Eu(H₂O)B, H-D e H-Eu(H₂O)D.
63. Figura 6: FTIR dos compostos: (A) a) MCM48, b) APTES, c) MCM48-APTES, d) H₃BTC, e) H-B e f) H-Eu(H₂O)B; (B) a) MCM48, b) APTES, c) DAMIC, d) H-D e e) H-Eu(H₂O)D.
64. Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuições das partículas do MCM48 e dos híbridos H-Eu(H₂O)B e H-Eu(H₂O)D.
65. Figura 8: Porosimetria dos compostos MCM48, H-Eu(B) e H-Eu(D)
66. Figura 9: A esquerda, espectros excitação dos compostos, H₃BTC, H-B e H-Eu(H₂O)B obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente monitorados em: 384 nm, 471 nm e 614 nm respectivamente. A direita, espectros emissão dos compostos, H₃BTC, H-B e H-Eu(H₂O)B obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente monitorados em: 337 nm, 384 nm e 295 nm respectivamente.
67. Figura 10: A esquerda, espectros excitação dos compostos, DAMIC, H-D e H-Eu(H₂O)D obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente e monitorados em: 384 nm, 470 nm e 615 nm respectivamente. A direita, espectros emissão dos compostos, DAMIC, H-D e H-Eu(H₂O)D obtidos no estado sólido e a temperatura ambiente monitorados em: 388 nm, 322 nm e 308 nm respectivamente.
68. Figura 11: Espectros de excitação obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: (a) BFTA com emissão em 442 nm (b) H-Eu(H₂O)B, (c) H-Eu(btfa)B com emissão em 614 nm, (d) H-Eu(H₂O)D e (f) H-Eu(btfa)D com emissão em 615 nm.

69. Figura 12: Espectros de emissão obtidos no estado sólido e em temperatura ambiente: (a) BTFA com excitação em 370 nm (b) H-Eu(H₂O)B com excitação em 295 nm, (c) H-Eu(btfa)B com excitação em 308 nm), (d) H-Eu(btfa)B com emissão em 370 nm (g) H-Eu(H₂O)D com emissão com excitação em 308 nm) (f) H-Eu(btfa)D com emissão em 350 nm.

70. Figura 13: Tempo de vida a temperatura ambiente dos híbridos não impressos: H-Eu(H₂O)B, H-Eu(btfa)B, H-Eu(H₂O)D e H-Eu(btfa)D e impressos: IH-Eu(H₂O)B, IH-Eu(btfa)B, HI-Eu(H₂O)D e HI-Eu(btfa)D.

71. Figura 14: Efeito do MCM48, H₃BTC, BTFA, DAMIC, MCM48-APTES, H-B, H-Eu(H₂O)B, H-D, H-Eu(H₂O)D, H-Eu(btfa)B, MCM48-Eu(btfa)D na viabilidade celular em células da linhagem 3T3 por 24 horas. A linha tracejada 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).

72. Figura 15: 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)

73. Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura dos impressos no substrato BOPP (IH-Eu(H₂O)B e IH-Eu(H₂O)D).

74. Figura 17: Espectros de excitação a temperatura ambiente centrado em 615 nm (a) H-Eu(H₂O)B, (b) H-Eu(btfa)B, (c) Substrato, (d) IH-Eu(H₂O)B, (e) IH-Eu(btfa)B.

75. Figura 18: Espectros de emissão centrado na excitação em diferentes comprimentos de dos materiais: (a) H-Eu(H₂O)B, $\lambda_{Ex} = 296$ nm, (b) H-Eu(btfa)B, $\lambda_{Ex} = 2308$ nm (c) Substrato, $\lambda_{Ex} = 296$ nm (d),(f) IH-Eu(H₂O)B, $\lambda_{Ex} = 296$ nm (e) IH-Eu(btfa)B, $\lambda_{Ex} = 343$ nm e (g) IH-Eu(btfa)B, $\lambda_{Ex} = 335$ nm

76. Figura 19: Espectros de excitação a temperatura ambiente monitorados em 615 nm dos materiais: (a) H-Eu(H₂O)D, (b) H-Eu(btfa)D, (c) Substrato, (d) IH-Eu(H₂O)D, (e) IH-Eu(btfa)D

77. Figura 20: Espectros de emissão centrado na excitação em diferentes comprimentos de dos materiais: (a) H-Eu(H₂O)D, $\lambda_{\text{Ex}} = 308 \text{ nm}$ (b) H-Eu(btfa)D, $\lambda_{\text{Ex}} = 350 \text{ nm}$ (c) Substrato, $\lambda_{\text{Ex}} = 286 \text{ nm}$ (d),(f) IH-Eu(H₂O)D, $\lambda_{\text{Ex}} = 286 \text{ nm}$ (e) IH-Eu(btfa)D, $\lambda_{\text{Ex}} = 296 \text{ nm}$ (g) IH-Eu(btfa)D, $\lambda_{\text{Ex}} = 335 \text{ nm}$.

78. Figura 21: Experimento cinético da luminescência dos dispositivos com os híbridos impressos após a imersão do ligante BTFA formando H-Eu(btfa)B e H-Eu(btfa)D. O dispositivo com o H-Eu(btfa)B foi excitado em 296 nm e o H-Eu(btfa)D em 286 nm, em ambos a emissão foi centrado em 612 nm, a cada intervalo de 20 s foi realizado a exposição do calor a partir do soprador térmico a temperatura de $\sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$.

79. Figura 22: (A) (a) emissão do IH-Eu(btfa)B antes do ciclos (b) emissão do IH-Eu(H₂O)B pós os ciclos de aquecimento do impresso IH-Eu(btfa)B (c) emissão do IH-Eu(btfa)B, após a adição do btfa no IH-Eu(H₂O)B pós ciclo de aquecimento. (B) (a) emissão do IH-Eu(btfa)D antes do ciclos (b) emissão do IH-Eu(H₂O)D pós os ciclos de aquecimento do impresso IH-Eu(btfa)D (c) emissão do IH-Eu(btfa)D, após a adição do btfa no IH-Eu(H₂O)D pós ciclo de aquecimento.

80. Figura 23: Fotografias dos níveis de segurança do dispositivo frente aos estímulos externos: (1) Dispositivo sob a luz UV sem a imersão do ligante BTFA; (2) Imersão do ligante BTFA com a caneta marcador no dispositivo; (3) secagem a temperatura ambiente da solução contendo o BTFA; (4) Luminescência do dispositivo frente ao UV após a imersão do ligante BTFA (5) Quenching da luminescência partir da exposição do soprador térmico $\sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por $\sim 2\text{s}$ e a reversibilidade do dispositivo frente ao UV após os ciclos de exposições do calor retornando a etapa 1.

REIVINDICAÇÕES

01. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** é caracterizado por tintas e dispositivos confeccionados a partir dos ligantes derivados de ácidos carboxilatos, calixarenos, criptatos, β -dicetonatos e heterobiarais ou quaisquer fósforos ligados covalentemente a sílica mesoporosa tais como MCM48 e complexados a íons metálicos de todas séries lantanídica, do lantânio ao lutécio, com configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ($1 \leq n \leq 14$).

02. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** é caracterizado por confecção de tintas que podem ser depositadas e/ou impressas com o uso impressoras em substratos flexíveis (polímeros de origem natural ou artificial, etc.) e rígidos (vidro, silício, etc.) na confecção de dispositivos de segurança.

03. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** é caracterizado por confecção de dispositivo pode ocultar informações e ter suas informações reveladas e ocultadas novamente a partir de estímulos externos como: adição de agentes complexantes (estímulo químico) seguido da exposição à radiação UV (estímulo físico), para revelar a informação, e tratamento térmico (estímulo físico) para suprimir a luminescência do material e, consequentemente, suprimir a informação.

04. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** é caracterizado por o uso das tintas e dos dispositivos para aplicações de qualquer área forense e sensores.

05. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** de acordo com a reivindicação 1 é caracterizado por confecção de híbridos que podem ser complexados com európio trivalente, em seguida impresso sobre o complexo luminescente (um complexo de íons térbio trivalente com ácido dipicolínico, $[Tb(DPA)_3]^{3-} \cdot nH_2O$,) em qualquer substrato sólido, onde a região impressa possa ser posta em contato com um agente quelante (ligante β -dicetona para a complexação no Eu^{3+} substituindo moléculas de água coordenadas ao íon metálico), esse dispositivo poder ser aquecido ($\sim 70^\circ C$) e mudar de cor por conta da sublimação parcial do β -dicetona complexado ao íon európio e consequente *quenching* de sua luminescência, evidenciando progressivamente a luminescência oriunda do complexo e tendo como resultado uma mudança de coloração do vermelho para o verde, por exemplo.

06. **Dispositivos híbridos com aplicações forenses** é caracterizado por confecção de híbridos em que podem ser aplicados para elaboração de selos de segurança que podem conter códigos de

barras, *QR-codes* ou qualquer tipo de mensagem criptografada, de modo que os selos possam ser desenhados de forma que a distribuição do material com diferentes composições químicas, seja pelo uso de diferentes íons metálicos ou diferentes ligantes orgânicos possam fornecer diferentes informações.

07. Dispositivos híbridos com aplicações forenses é caracterizado por confecção de dispositivos em que pode ser possível acessar as informações da composição orgânica da tinta do dispositivo sendo complementares àquelas fornecidas pela luminescência dos íons Ln^{3+} . Neste caso em particular, é necessário o emprego das chamadas imagens hiperespectrais para visualizar a distribuição do composto baseada na sua composição, em que, devido à complexidade de instrumentação, essa característica confere ao dispositivo um potencial de aplicação no armazenamento de informações sigilosas com alto nível de segurança.

FIGURAS

FIGURA 1

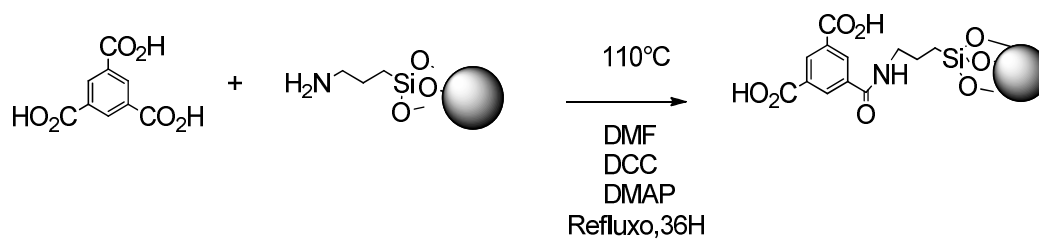
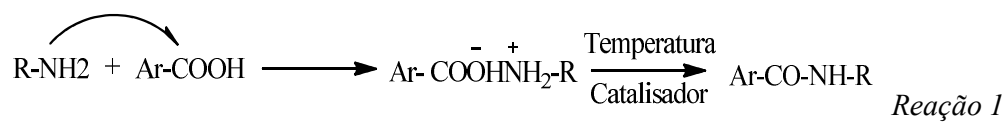


FIGURA 2

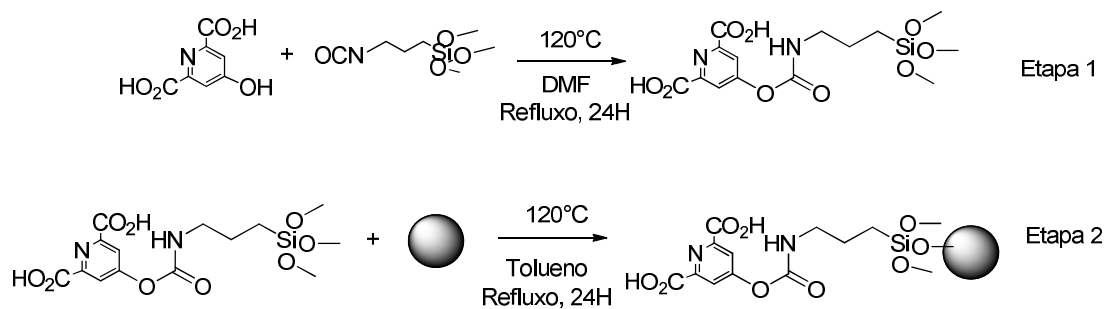


FIGURA 3

Composto	Rendimento % (Eu ³⁺)	Desvio padrão
H-Eu _{0,1} (H ₂ O)B	24,41	0,00021
H-Eu _{0,2} (H ₂ O)B	47,79	0,00030
H-Eu _{0,3} (H ₂ O)B	29,45	0,00045
H-Eu _{0,1} (H ₂ O)D	43,8	0,010
H-Eu _{0,2} (H ₂ O)D	57,73	0,021
H-Eu _{0,3} (H ₂ O)D	38,15	0,053

FIGURA 4

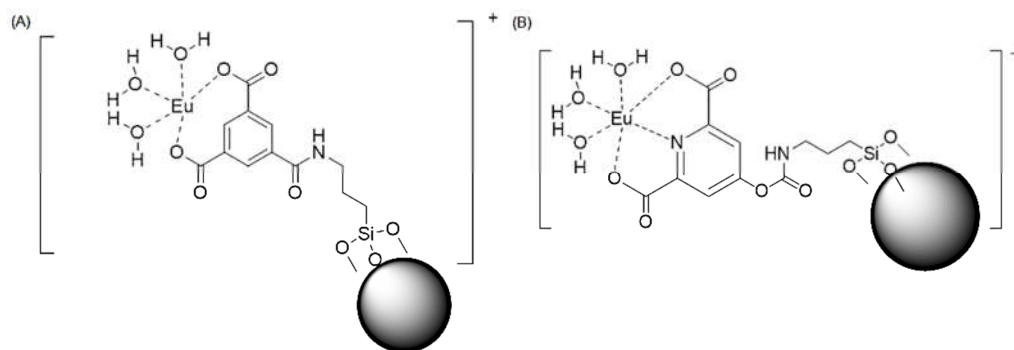


FIGURA 5

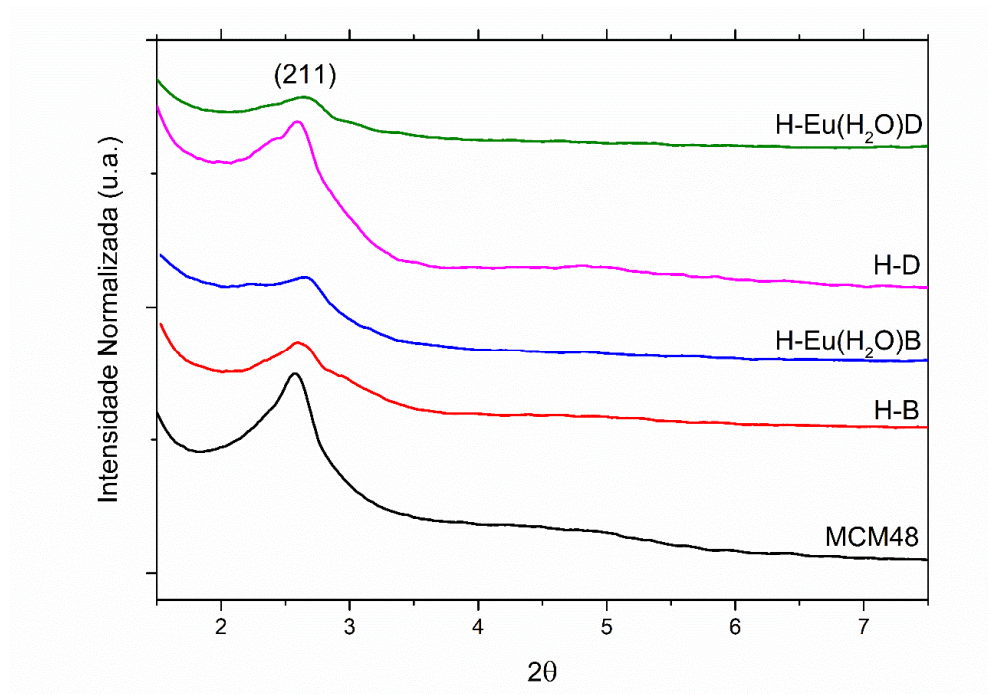


FIGURA 6

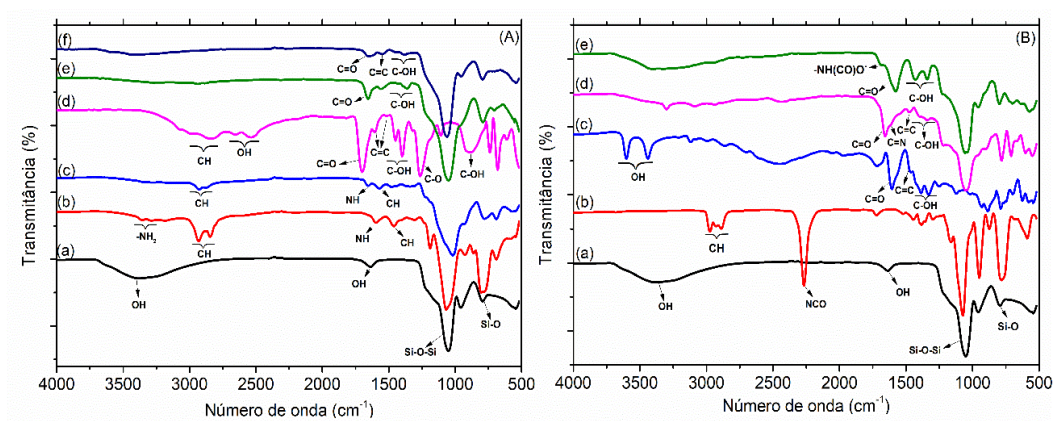


FIGURA 7

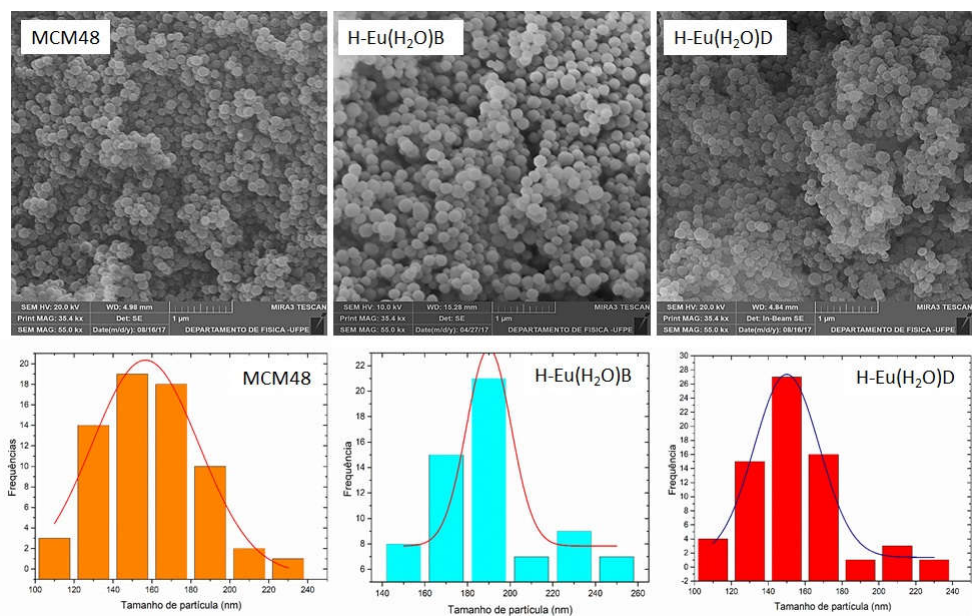


FIGURA 8

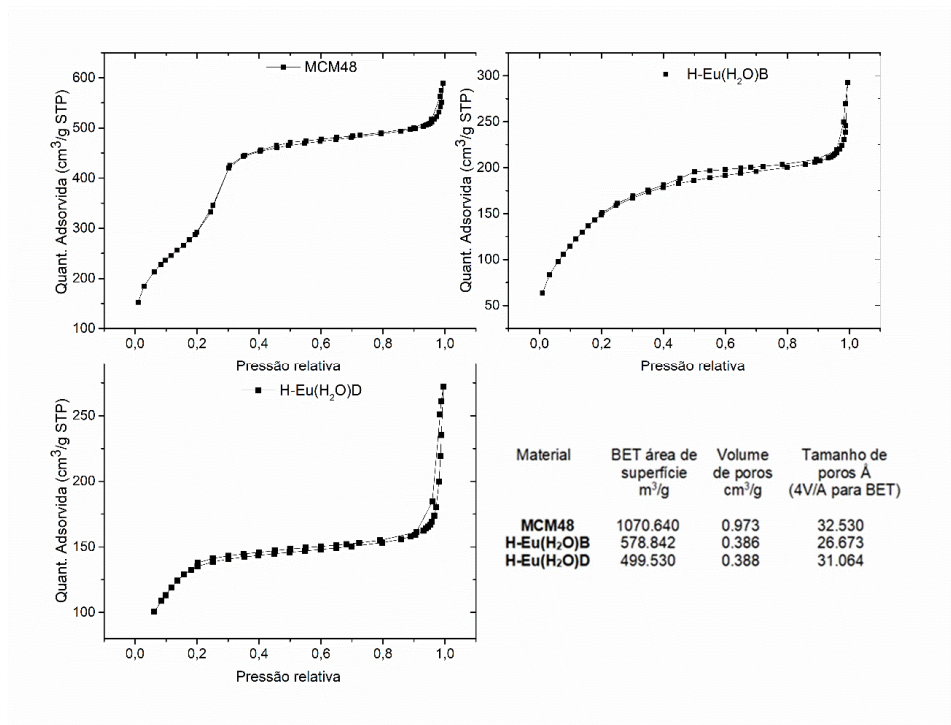


FIGURA 9

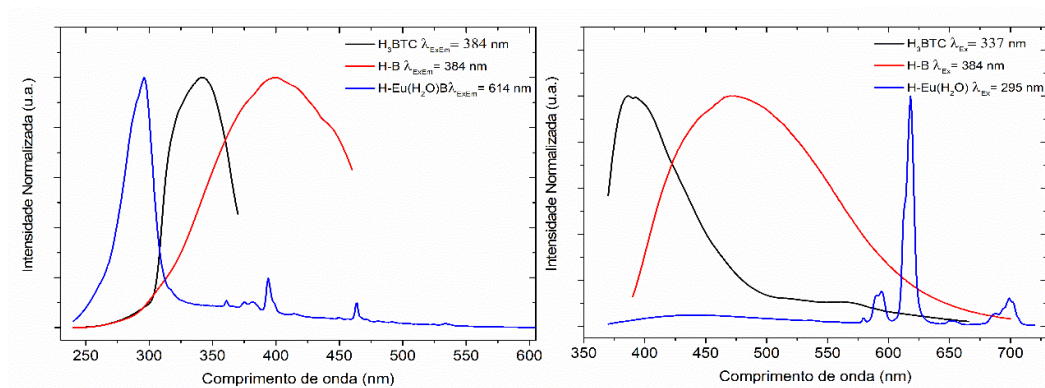


FIGURA 10

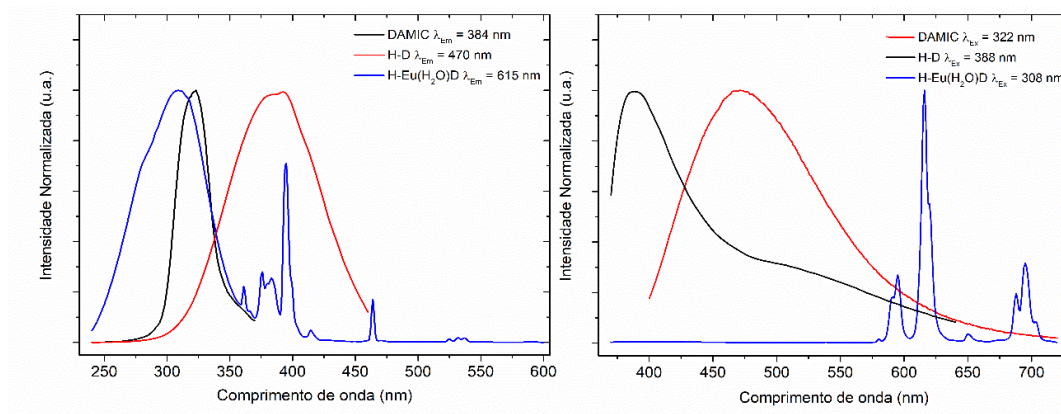


FIGURA 11

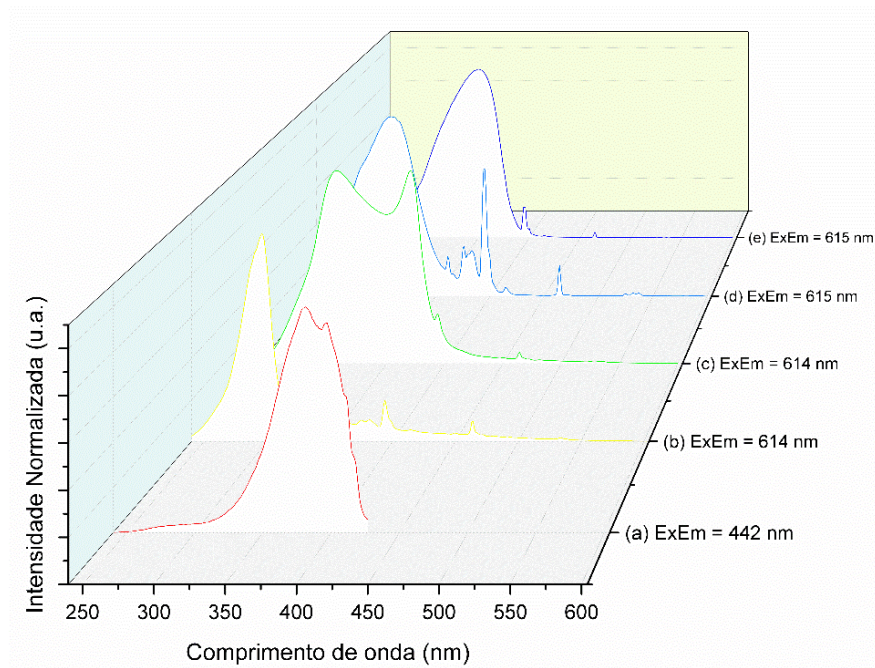


FIGURA 12

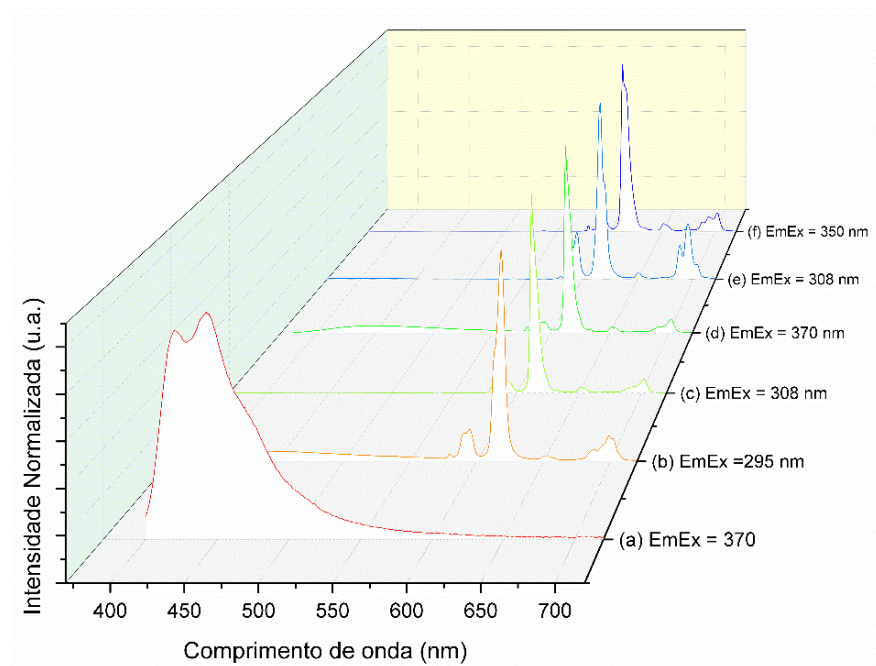


FIGURA 13

MATERIAL	TEMPO DE VIDA EM ms	
	T_1	T_2
H-Eu(H ₂ O)B	0,15	0,5
H-Eu(btfa)B	0,67	-----
IH-Eu(H ₂ O)B	0,18	0,53
IH-Eu(btfa)B	0,11	0,59
H-Eu(H ₂ O)D	0,38	1,4
H-Eu(btfa)D	0,90	-----
IH-Eu(H ₂ O)D	0,21	0,92
IH-Eu(btfa)D	0,24	0,70

FIGURA 14

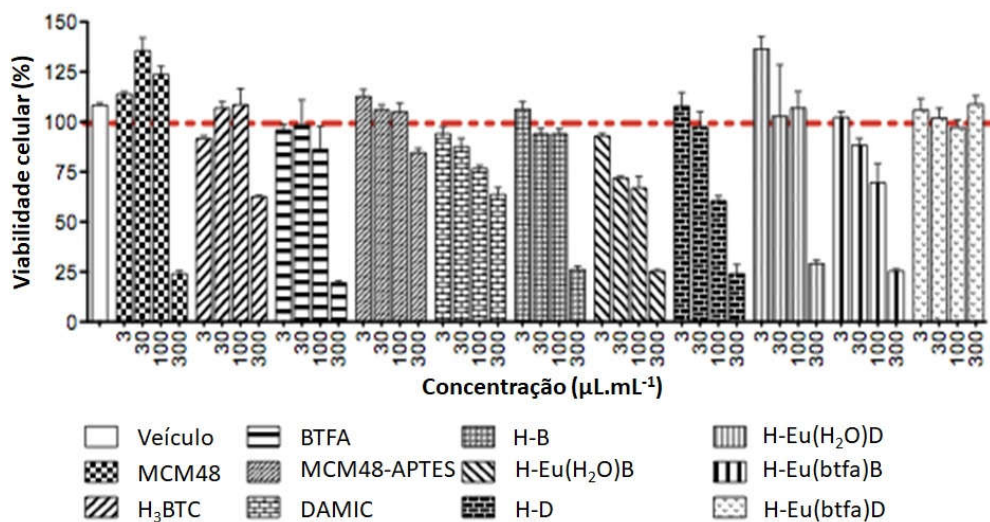


FIGURA 15



FIGURA 16

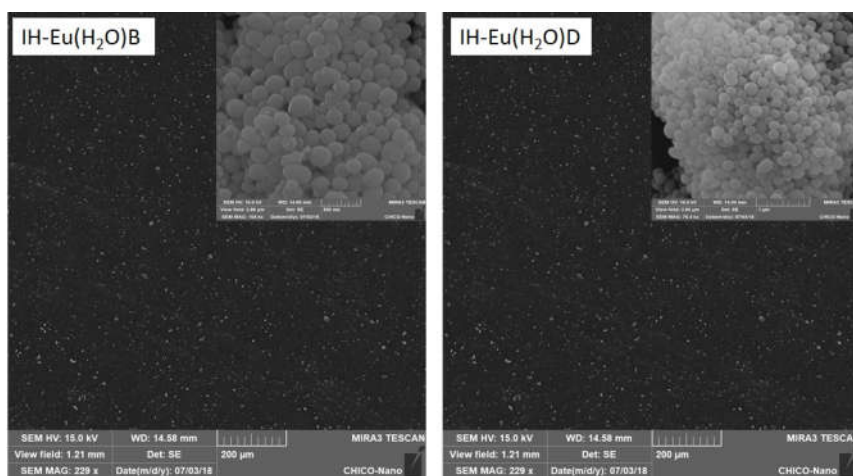


FIGURA 17

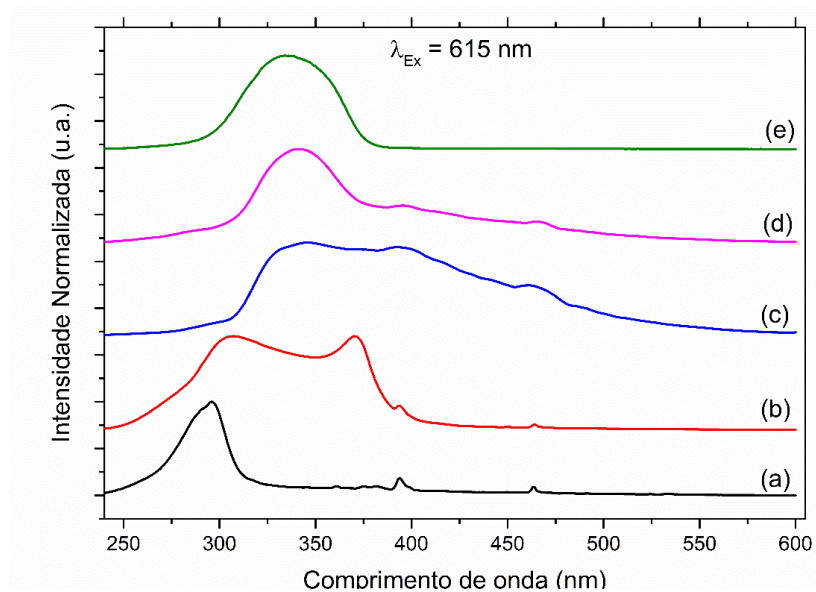


FIGURA 18

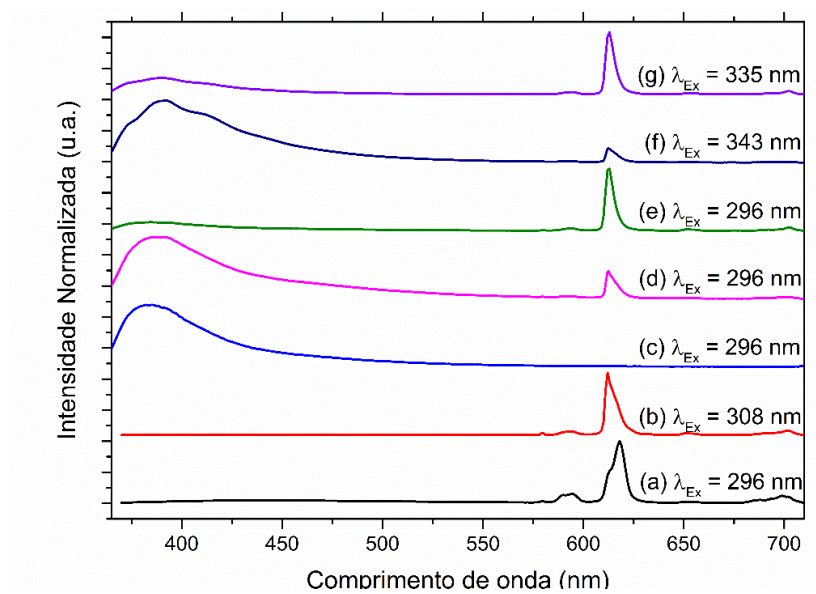


FIGURA 19

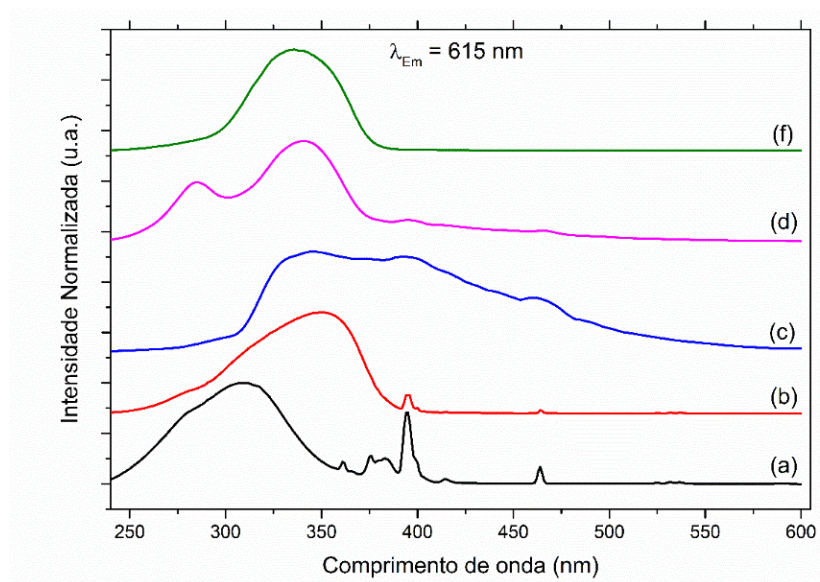


FIGURA 20

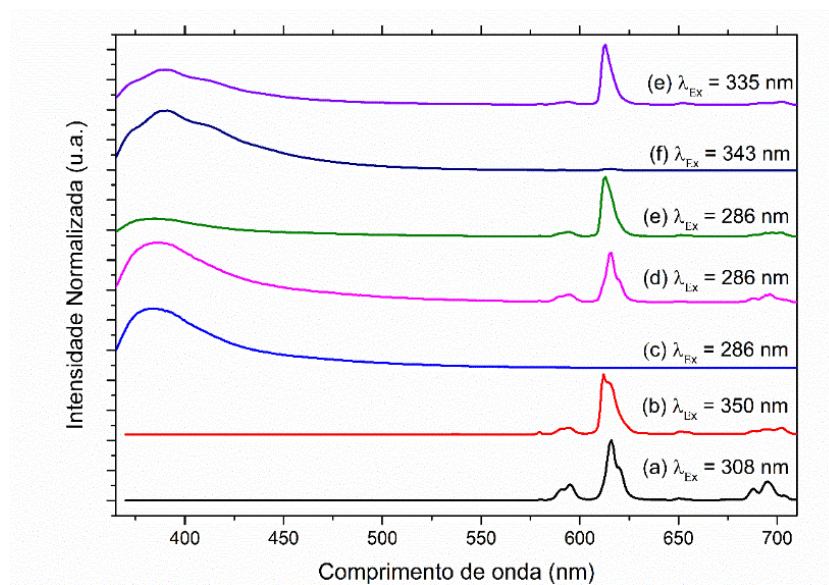


FIGURA 21

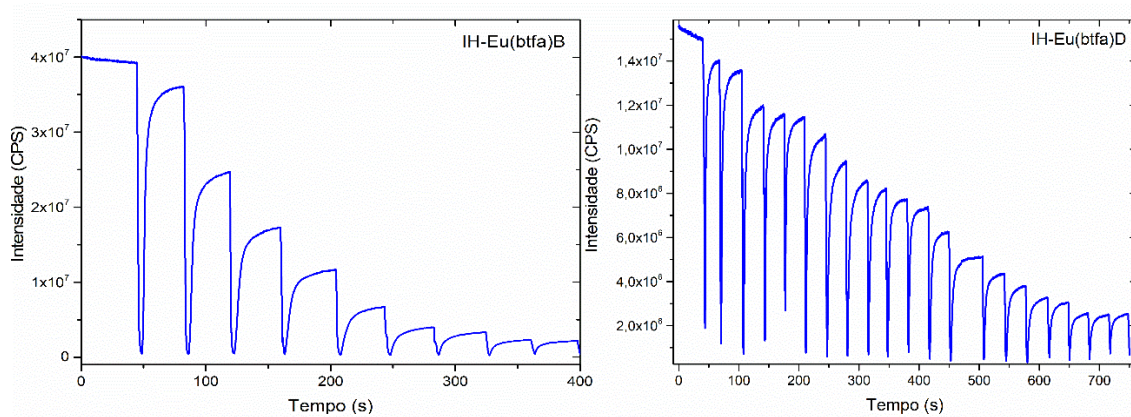


FIGURA 22

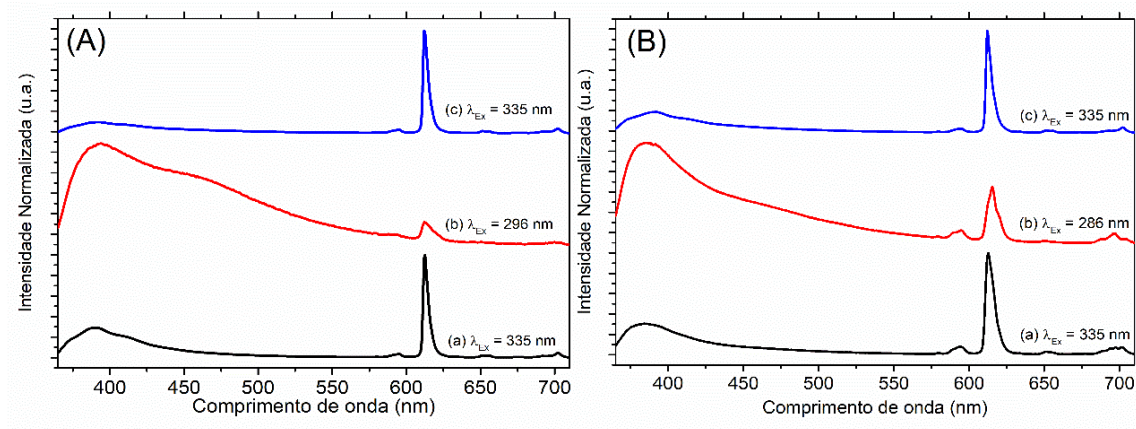
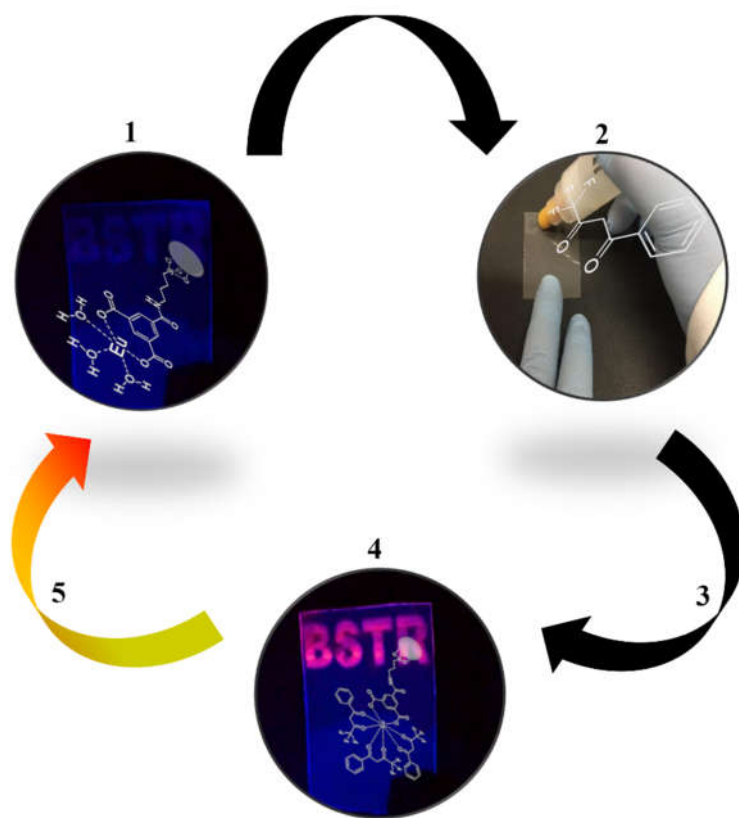


FIGURA 23



RESUMO**DISPOSITIVOS HÍBRIDOS COM APLICAÇÕES FORENSES: BIOCOMPATÍVEIS, MULTI ESTÍMULOS, LUMINESCENTES, REVERSÍVEIS E INSTANTÂNEOS**

A presente patente refere-se à síntese e confecção de tintas e dispositivos, com aplicações forenses, baseados em compostos híbridos contendo complexos de íon európio trivalente (Eu^{3+}) suportados em sílica do tipo MCM48 impressos em polímero adesivo transparente de polipropileno biorientado. Esta nova invenção proporciona uma forma simples e segura de armazenar informações com diferentes níveis de segurança a partir de materiais biocompatíveis. As informações podem ser reveladas e suprimidas a partir de estímulos externos: adição de um reagente específico (estímulo químico) seguido da exposição à radiação UV, $\lambda = 365 \text{ nm}$ (estímulo físico) para revelar o material e tratamento térmico (estímulo físico) para suprimir a luminescência. O estímulo químico ocorre a partir da imersão do β -dicetona 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA), por meio de uma caneta marcadora, no sistema híbrido promovendo a complexação no Eu^{3+} . Uma vez complexado, o BTFA substitui a água de coordenação no híbrido, conferindo, uma luminescência visível quando exposto ao UV. A supressão da luminescência acontece com *quenching* provocado a partir do aquecimento por meio do soprador térmico à $\sim 70^\circ\text{C}$ em ciclos de aproximadamente dois segundos de exposição. Nesse último, a luminescência é extinguida totalmente devido a sublimação do BTFA, voltando à configuração inicial do sistema.