



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DO CURSO DE  
QUÍMICA**

**REDES METALO-ORGÂNICAS LUMINESCENTES:  
APLICAÇÕES EM CODIFICAÇÃO DE DOCUMENTOS**

**Isabela Bastos Serwy**

**Orientadora: Ingrid Távora Weber**

Orientador: Ingrid Távora Weber  
Brasília, 11 de julho de 2019.



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Isabela Bastos Serwy**

**REDES METALO-ORGÂNICAS LUMINESCENTES:  
APLICAÇÕES EM CODIFICAÇÃO DE DOCUMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

**Orientadora: Ingrid Távora Weber  
Brasília, 2019**

**1º/2019**

*Dedico este trabalho à minha família, que sempre me apoiou durante toda esta caminhada. Aos meus amigos e meu companheiro, Felipe, que estavam presentes nos momentos de alegria e desespero. Também a minha orientadora que mesmo de depois de muitos tropeços sempre acreditou no meu potencial. Por fim a minha colega e amiga Caroline Ribeiro por todo apoio durante essa pesquisa.*

*“It is sometimes a mistake to climb; it is always a mistake never even to make the attempt.” — Neil Gaiman, **The Sandman, Vol. 6: Fables and Reflections***

## SUMÁRIO

<b>Lista de Ilustrações</b>	<b>5</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>7</b>
<b>Abreviaturas e Acrônimos</b>	<b>8</b>
<b>Resumo</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>10</b>
<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b>	<b>14</b>
2.1 Redes metalo-orgânicas	14
2.1.1 Ligantes orgânicos	15
2.1.2 Métodos de Síntese	18
2.2 Luminescência	19
2.3 Lantanídeos e o Efeito Antena	20
2.4 Considerações Gerais sobre as Ciências Forenses	22
2.4.1 Documentoscopia e os Elementos de Segurança	22
<b>Capítulo 3 – Objetivos</b>	<b>25</b>
<b>Capítulo 4 – Materiais e Métodos</b>	<b>26</b>
4.1 Materiais e Reagentes	26
4.2 Síntese das amostras	26
4.2.1 Na <sub>2</sub> BDC	27
4.2.2 Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	27
4.2.3 Síntese das redes metalo-orgânicas [Tb <sub>2</sub> (BDC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	27
4.2.4 Síntese das redes metalo-orgânicas [Tb(BTC)] <sub>n</sub>	28
4.3 Caracterização das amostras	28
4.3.1 Difração de Raios-X	28
4.3.2 Fotoluminescência	28
4.3.4 Mercury 3.3	29
4.4 Estudo de Repetibilidade e Homogeneidade das Sínteses	29

4.5 Testes de Adição a Tinta	31
<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussões</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo 6 – Conclusões</b>	<b>46</b>
<b>Capítulo 7 – Perspectivas</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo 8 – Referências Bibliográficas</b>	<b>49</b>
<b>Apêndice</b>	<b>53</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estruturas mono, bi e tridimensionais baseadas em três geometrias de coordenação do metal (conectores pretos) e um ligante orgânico linear (traços cinzas).

Figura 2. Estruturas dos ácido tereftálico ( $H_2BDC$ ) e ácido trimésico ( $H_3BTC$ ), utilizados nas síntese das MOFs.

Figura 3. Estrutura da MOF  $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ , isoestrutural a MOF  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ .

Figura 4. Estrutura da MOF  $[Eu(BTC)]_n$  - MOF MIL 78 isoestrutural a MOF  $[Tb(BTC)]_n$ .

Figura 5. Diagrama esquemático de um exemplo de efeito antena, onde, S representa os estados singlete e T o estado triplete.

Figura 6. Ilustração da reação de formação do  $Na_2BDC$ .

Figura 7. Fotografias dos dez (10) *ependorfs* com as amostras sintetizadas com o ligante BDC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254$  nm) e BTC, (c) com luz branca e (d) luz UV ( $\lambda = 254$  nm).

Figura 8. Fotografias das amostras sintetizadas, nas cinco sínteses, com o ligante BDC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254$  nm).

Figura 9. Fotografias das amostras sintetizadas, nas cinco sínteses, com o ligante BTC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254$  nm).

Figura 10. Perfil de difração de raios X das amostras de MOFs  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ .

Figura 11. Difratoograma de raios X das MOFs  $[Tb(BTC)]_n$ .

Figura 12. Espectros de excitação ( $\cdots$ ) e emissão ( $\text{—}$ ) do complexo  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ , síntese 1.

Figura 13. Espectros de excitação ( $\cdots$ ) e emissão ( $\text{—}$ ) do complexo  $[Tb(BTC)]_n$ , síntese 1.

Figura 14. Fotografias das tintas com a MOF de BDC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (b) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel officio branco.

Figura 15. Fotografias das tintas com a MOF de BDC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (b) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel vegetal.

Figura 16. Fotografias das tintas com a MOF de BTC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (b) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel ofício branco.

Figura 17. Fotografias das tintas com a MOF de BTC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (b) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel vegetal.

Figura 18. Espectros de excitação ( $\cdots$ ) e emissão ( $—$ ) das tintas azul e vermelha contendo a MOF  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 1 e do marcador puro, na folha vegetal.

Figura 19. Espectros de excitação ( $\cdots$ ) e emissão ( $—$ ) das tintas azul e vermelha contendo a MOF  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 1e do marcador puro, na folha vegetal.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados, seus graus de pureza e procedências.

Tabela 2. Nomenclatura das sínteses realizadas das MOFs  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ .

## ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

C – Carbono  
DRX – Difração de raio - X  
Eu – Európio  
H<sub>2</sub>BDC – Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrógeno  
H<sub>3</sub>BTC – Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico  
LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis  
LIMA – Laboratório de Inorgânica e Materiais  
LMOF – Redes Metalorgânicas com Lantanídeos (do inglês *Lanthanide Metal-Organic Framework*)  
Ln – Lantanídeo  
M – Metal  
MOF – Redes Metalorgânicas (do inglês *Metal-Organic Framework*)  
O – Oxigênio  
S<sub>0</sub> – Estado fundamental singleto  
S<sub>1</sub> – Estado singleto excitado 1  
S<sub>2</sub> – Estado singleto excitado 2  
T<sub>1</sub> – Estado tripleto excitado  
Tb – Tércbio  
UnB – Universidade de Brasília  
UV-Vis – Ultravioleta ao Visível  
Xe – Xenônio  
Y – Ítrio

## RESUMO

Atualmente, as identificações e análises de fraudes documentais, têm sido um desafio para a ciência forense. Dentre as principais técnicas utilizadas para evitar esse tipo de ação, destacam-se as técnicas visuais, como o uso de elementos de segurança, cuja identificação seja através de inspeção ocular ou de técnicas analíticas não destrutivas. Devido à necessidade de se manter a prova documental intacta, houve nos últimos anos um avanço nas pesquisas em técnicas não destrutivas para a análise desses materiais. É nesse contexto que surge, a utilização de redes metalo-orgânicas luminescentes (LMOF) como marcadores para tintas em selos de segurança. As LMOFs proporcionam a direta identificação e caracterização das tintas encontradas na própria superfície do papel, de modo não destrutivo, inequívoco e rápido. Além de permitirem a caracterização através de ferramentas de instrumentações analíticas auxiliares em investigações periciais. Assim sendo, este trabalho investiga redes metalo-orgânicas contendo íons térbio como possíveis marcadores de tintas, para inicialmente identificar e diferenciar tipos de tintas, para uma futura marcação seletiva, o que poderia levar ao desenvolvimento de um sistema de codificação destes materiais em selos. O que possibilitará a identificação inequívoca até mesmo de tintas que apresentaram espectros correlatos, ou seja, tintas que possuem a mesma composição química, ou muito similares. A sequência deste trabalho consistiu, em uma primeira etapa, na síntese por via hidrotermal assistida por micro-ondas das redes metalo-orgânicas contendo íons térbio, com posterior caracterização destes materiais por técnicas não destrutivas como difração de raio-X e fluorescência de emissão e excitação. Estudos de repetibilidade e homogeneidade foram realizados para cada síntese. Em uma segunda etapa, a partir dos materiais obtidos, foram realizados testes dos marcadores incorporados a tintas comuns de impressão. A comparação direta dos espectros permitiu a identificação das amostras de tinta e do marcador puro. Com os resultados desse projeto foi possível confirmar a viabilidade do uso destes materiais como marcadores de tintas.

**Palavras-chaves:** Documentoscopia, Marcadores Luminescentes, Lantanídeos.

## ABSTRACT

In the last few years, the identification and analysis of documentary fraud has been a challenge for forensic science. Visual techniques, such as the use of security elements whose identification is through visual inspection or spectroscopic techniques has attracted lot of attention as an alternative to prevent document fraud. Considering that it is mandatory to keep intact documentary evidence, there has been in recent years a breakthrough in non-destructive techniques research for the analysis of these materials. In this context, the use of luminescent metal–organic frameworks (LMOF) as markers for inks appears as an attractive technological approach aiming security inks. These materials allow the direct identification and characterization of the inks found on the surface of the paper, in a unequivocal and fast way based on visual and spectroscopic means. Then, this study aimed to investigate luminescent metal-organic frameworks as possible markers for inks, aiming a selective tagging, which could lead to the development of a encoding system. The spectroscopic profile of these MOFs would allow unambiguous identification and differentiation of marked inks. Herein, you can find, in a first stage, the hydrothermal microwave assisted synthesis of two MOFs containing inos terbium, with the subsequent characterization of the materials by non-destructive techniques such as X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. Repeatability and spectral homogeneity studies were performed for each synthesis. In a second stage, markers were incorporated to the common printer ink and deposition of these marked inks were evaluated. The direct comparison of spectra permitted the identified the MOF used as marker as well as to observe the luminescence of  $Tb^{3+}$  on paper. It was possible to confirm the viability of using these materials as ink markers and direct comparison of excitation and emission spectra allowed unequivocal discrimination of the markers.

**Keywords:** Documentoscopy, Luminescente markers, Lanthanide.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A química forense é o ramo das ciências forenses voltado para a análise de vestígios de interesse judiciário, através da aplicação dos conhecimentos da ciência química aos problemas de natureza criminal [1]. Uma importante área de atuação da química forense é a documentoscopia, que consiste na parte da criminalística que estuda a autenticidade de documentos e a ocorrência de falsificação, procurando determinar o autor e os meios empregados para sua produção [2].

A análise de documentos em perícia criminal envolve uma grande variedade de métodos, os quais devem ser preferencialmente não-destrutivos, simples, robustos, confiáveis e não exijam preparo de amostra. Em geral, as análises espectroscópicas, como por exemplo UV-Vis, infravermelho e Raman, atendem estes requisitos. Estas técnicas espectroscópicas podem ser usadas para a caracterização e diferenciação dos compostos constituintes das tintas, colas, polímeros, entre outros materiais presentes nos documentos [3-5]. Tais técnicas também podem ser bastante úteis nos casos em que se utiliza tintas de segurança para garantir a autenticidade de documentos ou ainda a codificação de documentos por meio de selos de segurança.

Os elementos de segurança são características incorporadas aos documentos a fim de conferir maior garantia de autenticidade, quanto sua origem e integridade, dificultando as fraudes. Alguns fatores determinam quais e quantos elementos devem ser inseridos como, por exemplo, o valor (monetário ou legal) do documento, a função e frequência com que será utilizado [2]. Estes elementos podem ser incorporados aos materiais que compõem o documento durante a sua fabricação (por exemplo na composição do papel), durante a impressão (por exemplo na tinta), ou simplesmente estar aderidos a ele (por exemplo, uma holografia). A lista de componentes usados é bastante extensa e abrange desde desenhos, textos, tintas, dispositivos ópticos variáveis, holografias, até ter aspectos diferenciados de processos comuns, que acabam se apresentando como um elemento de segurança [2].

Entre os elementos de segurança, as tintas e os pigmentos de segurança destacam-se por apresentarem um grande número de funções diferentes, que podem ser facilmente verificadas. Estes materiais apresentam uma grande variedade de pigmentos que garantem características distintas, tais como: tintas raspáveis, termocrômicas irreversíveis (mudam de cor com contraste térmico), tintas luminescentes e tintas que reagem em contato com determinado agente químico ou físico por meio de reações reversíveis ou irreversíveis [6]. Devido à sua versatilidade, as tintas fluorescentes são uma classe amplamente utilizada e estudada [7-9].

Neste sentido, surge a ideia da produção de selos segurança com tintas utilizando redes metalo-orgânicas luminescentes. As redes metalo-orgânicas, do inglês *metal-organic frameworks* (MOFs), modificadas com íons lantanídeos (LMOFs) apresentam grande potencial como marcadores, uma vez que não tem ocorrência natural, apresentam alta estabilidade química e térmica [10], e podem ser facilmente detectadas pela visualização, com uma lâmpada UV, devido à alta fotoluminescência [11]. Além disso, com o auxílio de ferramentas quimiométricas é possível fazer a discriminação de diferentes MOFs inseridas na tinta, criando assim um processo de codificação de documentos que pode ser verificado por espectroscopia, portanto por métodos simples, robustos, sensíveis e não destrutivos.

A grande vantagem do uso de um marcador luminescente em tintas é a possibilidade de proporcionar uma assinatura visual, química e espectral às tintas por meio do uso de MOFs com composição química distinta. A diferença de composição, bem como diferenças no comportamento óptico, possibilitam a marcação seletiva, o que poderá levar ao desenvolvimento de um sistema de codificação de tintas. Esta ampliação requer o desenvolvimento de marcadores com diferentes composições, seja por meio do uso de diferentes metais (co-dopagem), seja pelo uso de diferentes ligantes.

Desta forma, o intuito deste trabalho de conclusão de curso é sintetizar redes metalo-orgânicas luminescentes não comerciais contendo íons de térbio, que produzam luminescência na cor verde. Estas redes podem posteriormente ser adicionadas a tintas de impressão, visando o desenvolvimento de selos de segurança e codificação de documentos. Este trabalho se insere em um projeto maior, desenvolvido pelo grupo que conta com a

elaboração de outros marcadores para o mesmo fim (produção de selos de segurança e codificação de documentos), além de desenvolvimento de metodologias de análise dos selos.

Neste estudo é abordada a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas das redes  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ <sup>1</sup>. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raio-X e espectroscopia de fluorescência, de emissão e excitação, e posteriormente adicionadas à tintas comuns de impressão. Com os resultados deste projeto pretende-se desenvolver marcadores ópticos luminescentes para serem utilizados como tecnologia antifraude, na identificação, autenticação e rastreabilidade de documentos, visando auxiliar os trabalhos da perícia documentoscópica.

---

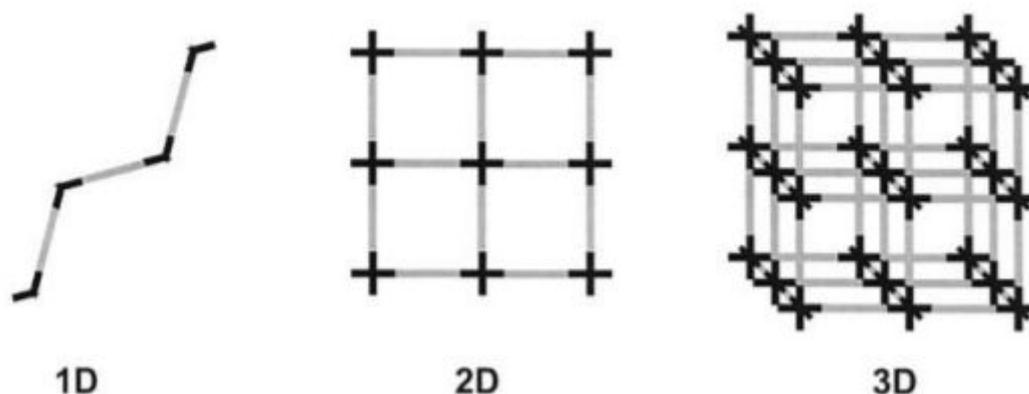
<sup>1</sup> $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$  \* Os ligantes BDC e BTC são derivados do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (1,4- $\text{H}_2\text{BDC}$ ) e do ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (1,3,5- $\text{H}_3\text{BTC}$ ), respectivamente.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Redes metalo-orgânicas

As redes metalo-orgânicas, do inglês *metal-organic framework* (MOF), são polímeros de coordenação mono-, bi- ou tridimensionais, constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos ligados alternadamente ao longo do espaço. Esses compostos compõem uma vasta classe de materiais híbridos cristalinos, nos quais se observa um padrão de repetição entre as ligações formadas pelos ligantes orgânicos e os íons metálicos, resultando em uma rede polimérica de unidades metal-ligante [10].

Devido à estrutura cristalina, as MOFs em geral apresentam grande estabilidade. Além disso, apresentam uma grande variedade de estruturas e composição em função da escolha do ligante orgânico e do metal. Os polímeros de coordenação apresentam diversas possibilidades de arranjos espaciais, resultando em compostos com uma ampla diversidade estrutural em dimensões uni-, bi- ou tridimensionais (Figura 1) [12]. Estas diferentes estruturas apresentam diferentes propriedades, conferindo uma ampla variedade de aplicações [10,12].



**Figura 1.** Estruturas mono, bi e tridimensionais baseadas em três geometrias de coordenação do metal (conectores pretos) e um ligante orgânico (traços cinzas). Adaptada da referência [12].

As propriedades das MOFs resultam, das propriedades dos ligantes orgânicos, da forma com que se coordena ao íon metálico, e, também, dos próprios íons metálicos. O tamanho do ligante, sua forma, rigidez, quantidade e posição dos átomos doadores assim como as possíveis interações metal-ligante, são critérios decisivos para a formação da rede cristalina [12]. Já o centro metálico, em geral, é responsável pelas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas do material [13].

Dessa forma, a geometria apresentada pelas MOFs depende da forma com que as unidades orgânicas e inorgânicas estão conectadas entre si, a coordenação do íon metálico, bem como a conexão entre essas unidades que se repetem são responsáveis pela formação de dimensões nesses materiais [10]. Logo, de acordo com a escolha do ligante orgânico é possível modular o tamanho e a porosidade das MOFs. Assim, novas propriedades podem ser dadas a estes materiais através de alterações prévias do ligante orgânico ou mesmo pelo uso de diferentes rotas sintéticas, as quais podem favorecer um determinado arranjo.

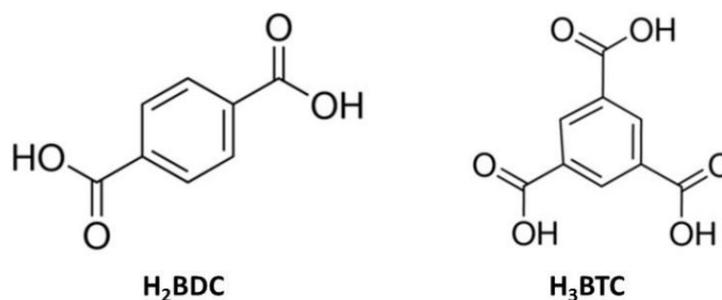
Por estas razões, estes materiais vêm sendo empregados para as mais variadas aplicações, como por exemplo, para armazenamento e absorção de gases [14] e catálise [15]. Já as MOFs luminescentes apresentam um grande potencial para aplicações, por exemplo, como sensores, com detecção através de sua luminescência [16]. Mais recentemente, em seu grupo de pesquisa *Weber et al.* [11, 13, 17] têm trabalhado com MOFs luminescentes para aplicação como marcadores luminescentes de resíduo de tiro.

### **2.1.1 Ligantes orgânicos**

Uma vasta classe de compostos orgânicos pode ser utilizada como ligantes em uma MOF, sendo os mais comuns aqueles com anéis aromáticos com duplas conjugadas, tais como policarboxilatos, bipyridinas e moléculas poliazoheterocíclicas [15]. Entre os ligantes orgânicos, os carboxilatos aromáticos destacam-se por permitirem a formação de estruturas rígidas, onde o metal, por estar conectado a ligações do tipo M-O-C (metal-oxigênio-carbono), encontra-se aprisionado pelas carboxilas e formam estruturas fortemente ligadas. Além disso esses ligantes carboxilatos têm a capacidade de formar estruturas diversificadas, uma vez que podem sofrer desprotonação total ou parcial em cada das carboxilas presentes,

adotando diferentes modos de coordenação, como monodentado, bidentado em ponte (syn-syn, syn-anti e anti-anti), tridentado e quelato [15].

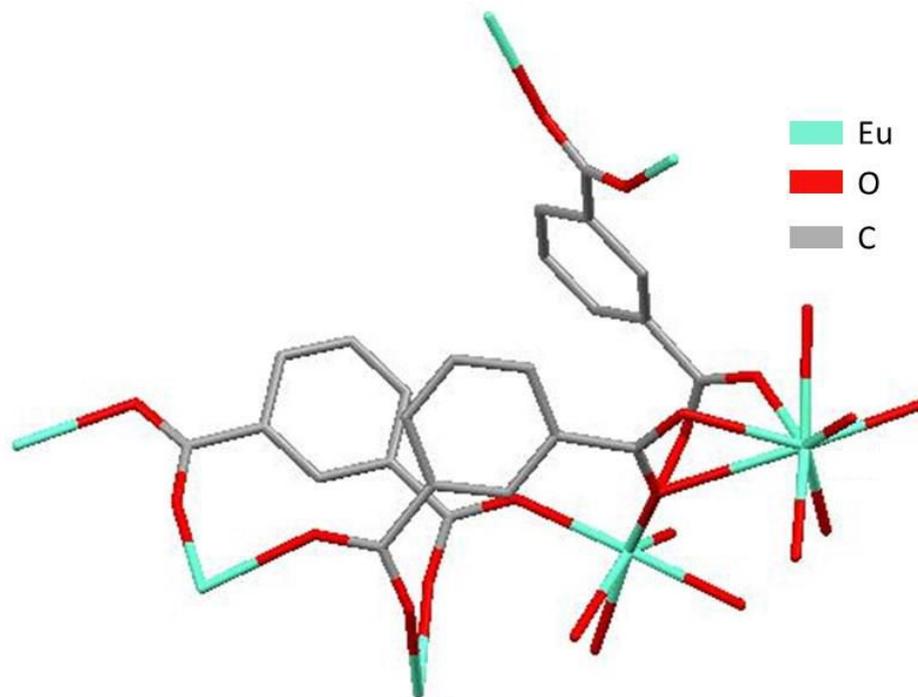
Neste trabalho foram utilizados dois ligantes na síntese das MOFs: o ácido benzeno-1,4-dicarboxílico ( $H_2BDC$ ) e o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico ( $H_3BTC$ ). Como pode ser visualizado na figura 2, o BTC possui três carboxilas, que podem ser desprotonadas total ou parcialmente, possibilitando diversos modos de coordenação. Já o BDC possui duas carboxilas, que, também, podem estar parcialmente ou totalmente desprotonadas.



**Figura 2.** Estruturas dos ácido tereftálico ( $H_2BDC$ ) e ácido trimésico ( $H_3BTC$ ), utilizados nas síntese das MOFs. Adaptada da referência [17].

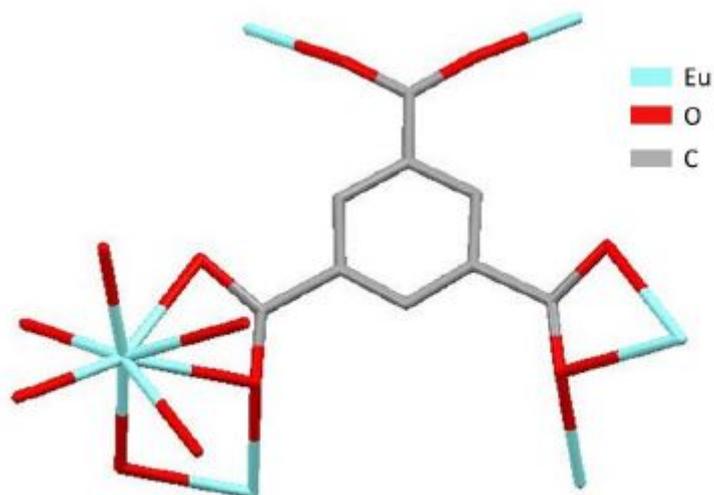
As duas redes metalorgânicas sintetizadas foram:  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$  e  $[Tb(BTC)]_n$ . Os dois compostos apresentam propriedades ópticas similares, com emissão forte no verde quando excitados a um comprimento de onda de 254 nm.

Para avaliação da estrutura da rede  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$ , foi usada estrutura da MOF  $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$  para comparação, devido às similaridades entre os íons Eu e Tb. Portanto, espera-se que ambas as redes sejam isoestruturais. O ligante ácido benzeno-1,3-dicarboxílico apresenta-se totalmente desprotonadas com o átomo do metal como íon central (Figura 3). Observa-se duas esferas de coordenação para o Tb. Na primeira, o íon apresenta um número de coordenação igual a 7 e uma geometria de bipirâmide pentagonal, composta por 6 oxigênios provenientes do ligante carboxílico e uma molécula de água. Na segunda o íon metálico também apresenta um número de coordenação igual a 7 mas uma geometria de prisma trigonal mono-encapuzado (*capped trigonal prism*) [17].



**Figura 3.** Estrutura da MOF  $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , isoestrutural a MOF  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ . Adaptada da referência [17].

A MOF  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , figura 4, teve sua estrutura estudada com base na MOF-MIL 78  $[\text{Ln}(\text{BTC})]$ , onde  $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ , que apresenta uma estrutura na qual não há nenhuma molécula de água coordenada ao íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Este se encontra coordenado oito oxigênios provenientes do ácido trimésico, formando um arranjo tridimensional [17].



**Figura 4.** Estrutura da MOF  $[\text{Eu}(\text{BTC})]_n$  - MOF MIL 78 isoestrutural a MOF  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ . Adaptada da referência [17].

### 2.1.2 Métodos de Síntese

Atualmente diversos métodos são utilizados para o desenvolvimento de MOFs (solvotermal, evaporação, difusão, micro-ondas, ultrassom, entre outros) [15]. Em geral, as sínteses das MOFs são experimentos relativamente simples. Ocorrem em uma única fase e em condições brandas (usualmente abaixo de 200 °C) [15].

Dos métodos usados para a síntese de MOFs dois se destacam: cristalização à temperatura ambiente (ex. precipitação) e solvotermal (solvente a quente, pressurizado). Enquanto os métodos solvotermiais utilizam sistemas hermeticamente fechados, com pressão auto-gerada e temperatura acima do ponto de ebulição do solvente, as rotas via cristalização à temperatura ambiente ocorrem em sistemas abertos, sob pressão atmosférica e em temperatura igual ou inferior ao ponto de ebulição do solvente.

A síntese assistida por micro-ondas tem se destacado recentemente, visto que possibilita redução do tempo reacional, com elevada eficiência energética no processo de aquecimento e fácil manuseio do equipamento [18]. Esta modalidade de síntese é fundamentada no uso de micro-ondas, como fonte de calor para condução da reação. O calor é produzido por dois processos: o primeiro é o processo de rotação de dipolo, relacionado ao alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado, sendo necessário que as moléculas possuam dipolos permanentes ou induzidos. Nesse caso, a energia absorvida para a orientação é dissipada na forma de calor durante a remoção do campo, fazendo com que as moléculas voltem a um estado desordenado. O segundo processo é o de condução iônica, no qual o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando estão sob a ação de um campo eletromagnético [19].

Uma vantagem da síntese solvotermal assistida por micro-ondas é o crescimento uniforme, em curto espaço de tempo e com uma nucleação homogênea dos cristais em todo o volume da solução, ocorrendo a geração de mais sementes e um crescimento acelerado, ao contrário dos métodos solvotermiais convencionais, no qual o crescimento ocorre através das paredes ou em partículas em suspensão na solução, de forma lenta [18,19]. Este método, portanto, tende a proporcionar um rendimento maior e a formação de partículas pequenas (micro ou nanopartículas). A elevada redução no tempo da reação, ocorre uma vez que a

radiação interage diretamente com o momento dipolo das moléculas polares, o que resulta em uma transferência de energia quase que instantânea resultando em um aumento da temperatura. Nessa rota sintética ao tentar alinhar o campo elétrico oscilante as moléculas passam a girar e colidir entre si, resultando em um aumento da temperatura e em consequência da energia cinética.

Logo, observa-se uma flexibilidade envolvida na síntese dessas moléculas. Entretanto deve-se lembrar que métodos sintéticos distintos levam a estruturas distintas, e pequenas alterações da geometria do composto levam a mudanças significativas nas características das estruturas produzidas [10,13].

## **2.2 Luminescência**

Em condições normais, os átomos tendem a estar com seus elétrons no estado de menor energia (no estado fundamental). Quando o átomo absorve energia, os elétrons saem do estado eletrônico fundamental e passam a ocupar níveis eletrônicos energeticamente mais altos, um estado eletrônico excitado. Este processo é chamado de excitação. Uma vez no estado excitado, o sistema encontra-se instável e tem a tendência natural de liberar energia retornando para um estado energeticamente inferior (em geral o estado fundamental) [20].

A energia pode ser dissipada de duas maneiras: através de mecanismos não radiativos e radiativos. No processo de decaimento não radiativo ou relaxação, a energia é dissipada por meio de processos que não envolvem a emissão de fótons, principalmente vibrações e liberação de calor. No segundo caso, o decaimento radiativo, a energia é liberada na forma de energia luminosa. Neste caso, o sistema libera energia na forma de fótons (luz). A relação entre o decaimento radiativo e o não-radiativo irá definir a eficiência de emissão do material. Quanto mais energia for liberada de forma não-radiativa, mais baixa será a eficiência de emissão. Da mesma forma, maior será a eficiência quanto maior as taxas de decaimento radiativo.

Os processos radiativos podem ser divididos em fluorescência e fosforescência, pelos estados de spin dos níveis envolvidos. Na fosforescência o decaimento ocorre entre estados com paridade diferentes. Por exemplo, de um estado excitado tripleto para um estado singlete

fundamental. Já na fluorescência, o decaimento ocorre de mesma paridade. Por exemplo, de um estado excitado singleto para um estado singleto fundamental. Cabe destacar que a fluorescência é um processo permitido pela multiplicidade de spin (uma vez que ocorre sem inversão de spin), logo, é um processo mais rápido (da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  segundos) que a fosforescência (da ordem de  $10^{-3}$  a 1 segundo) que é um processo proibido pela multiplicidade de spin [21].

De maneira geral, a energia do fóton emitido não será a mesma do fóton absorvido. O mais comum é que a energia do fóton emitido seja menor que a do fóton absorvido (perda por vibração), logo o fóton emitido apresenta maior comprimento de onda. Tal processo acontece uma vez que é esperada a perda de energia por decaimentos não radiativos de um sistema excitado. Esse processo é conhecido por “*Down Conversion*” ou Deslocamento Stokes. Entretanto, em alguns casos é possível que a energia do fóton emitido seja maior que a do fóton absorvido (“*Up conversion*”).

Os fenômenos de luminescência e suas propriedades dependem intrinsecamente das características do material. Os íons lantanídeos (Ln) apresentam diversas peculiaridades que os tornam bons candidatos a centros de emissão e materiais luminescentes.

## 2.3 Lantanídeos e o Efeito Antena

A série dos lantanídeos engloba os elementos que ocupam o sexto período da tabela periódica, do elemento lantânio ao elemento lutécio. Os lantanídeos apresentam em suas distribuições eletrônicas o subnível energético  $4f$  e por possuírem essa característica são conhecidos como elementos de transição interna. Essa denominação se dá devido ao nível mais energético não coincidir com o nível mais externo na distribuição eletrônica.

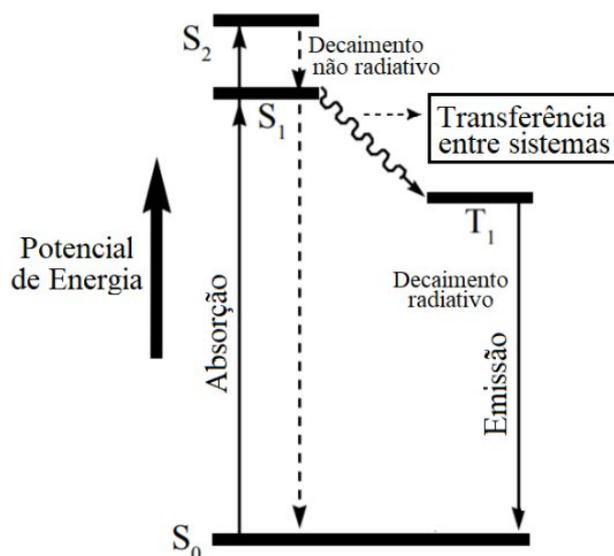
As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes em consequência da sua configuração eletrônica. As configurações eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental têm a forma  $[Xe] 6s^2, 5f^n$  com  $0 \leq n \leq 14$ . Ou seja, esta série é caracterizada pelo preenchimento ao longo da série do orbital interno  $4f^n$ .

Um fato interessante dos elementos desta série é a conhecida contração lantanídica, caracterizada pela diminuição do raio atômico com o aumento do número atômico devido ao

menor fator de blindagem dos orbitais f [20]. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear devido à fraca blindagem que os orbitais 4f exercem sobre os demais elétrons. Como o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais 4f, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s, p ou d. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons 4f é consideravelmente elevada, resultando nas repulsões dos elétrons adicionados aos orbitais 4f não compensam o aumento da carga nuclear, o que conduz à formação de átomos mais compactos.

Os íons lantanídeos possuem importantes características luminescentes. Contudo, uma vez que possuem baixa absorvidade molar, a luminescência de compostos por excitação direta é pouco eficiente. Para intensificar as propriedades luminescentes em compostos contendo estes íons busca-se a utilização de matrizes que favoreçam a transferência de energia intramolecular e intensifiquem, assim, as propriedades luminescentes. Esse efeito é chamado de efeito antena e foi primeiramente descrito por *Weissman* [22,23]. *Weissman* [22] observou que complexos contendo íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam intensificação da emissão do íon central quando excitados por radiação ultravioleta em regiões espectrais onde o ligante apresenta absorção. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. O ligante atua como uma espécie de antena, absorvendo a radiação UV e transferindo-a para o lantanídeo, para que este, por fim, emita.

Quando o ligante absorve a energia, elétrons da matriz que se encontravam no estado fundamental singlete ( $S_0$ ) passam a ocupar o estado singlete excitado ( $S_2$ ). Após decaimentos não-radiativos ( $S_1$ ), ocorre uma transferência de energia do estado excitado do ligante para o estado tripleto excitado ( $T_1$ ) do centro metálico. Este, por sua vez, libera a energia através de decaimentos radiativos, até atingir o estado fundamental (Figura 5) [23].



**Figura 5.** Diagrama esquemático do efeito antena, onde , S representa os estados singlete e T o estado tripleto. Figura adaptada da referência [23].

## 2. 4 Considerações Gerais sobre as Ciências Forenses

### 2.4.1 Documentoscopia e os Elementos de Segurança

Documentoscopia é a subárea da ciência forense que se dedica à análise criminal de documentos para elucidação de fraudes documentais das mais diversas naturezas. A análise de documentos em perícia criminal envolve uma grande variedade de métodos, os quais devem ser preferencialmente não-destrutivos, que não exijam preparo de amostra, sejam simples, robustos e confiáveis. Em geral, o uso de elementos de segurança tem sido bastante úteis, para garantir a autenticidade de documentos ou ainda codificação. Quando presentes no documento original, tais elementos ditam o caminho para a prova de autenticidade [2].

Os elementos de segurança são uma vasta classe de estruturas incorporadas aos documentos a fim de conferir maior garantia de autenticidade e dificultar possíveis falsificações. A ausência de certas substâncias ou a presença de outras não usuais podem caracterizar-se como elementos de segurança. A quantidade elementos e o nível de segurança acompanham o valor documental, logo, quanto mais relevante o documento for mais elementos de segurança estarão presentes [2,24].

Os elementos de segurança apresentam os mais variados níveis de complexidade, podendo ser simples e suficientemente aparentes, para que possam ser avaliados por inspeção visual e tátil, ou complexos que exijam uma análise mais rigorosa, realizada por instrumentação mais robustas [25]. Podem ser incorporados tanto aos materiais que compõem o suporte do documento (papel), quanto a elementos adicionados durante a impressão.

A lista de elementos usados é bastante extensa. Não é foco deste trabalho detalhar e ilustrar cada um desses elementos, entretanto, alguns sobressaem-se devido ao extenso uso e serão apresentados [6,25]:

- Marcas d'água - Imagens que se tornam visíveis apenas quando se observa o documento contra a luz;
- Fibras coloridas - Fibras sintéticas adicionadas à massa do papel de forma aleatória durante sua fabricação;
- Fibras luminescentes - Fibras sintéticas adicionadas à massa do papel de forma aleatória durante sua fabricação, que fluorescem sob luz UV.;
- Tintas especiais:
  - Tintas termocrômicas - Tintas que mudam a sua cor conforme a temperatura, reversivelmente;
  - Tinta invisível - Tinta incolor na luz do dia, mas que se torna visível sob luz ultravioleta;
  - Tintas anti-Stokes - Tinta incolor na luz do dia, mas que se torna visível sob feixe de laser infravermelho;
  - Tinta reagente - Tinta que reage em contato com determinado agente químico ou físico por meio de reações reversíveis ou irreversíveis.

Ainda que sejam incorporados elementos de segurança a alguns documentos, tais recursos não esgotam todas as espécies de falsificações. Um fato que deve ser destacado é que não existem elementos de segurança perfeitos, isto é, impossíveis de serem falsificados ou imitados. Portanto, esta área apresenta-se como um promissor ramo de estudo, com uma demanda crescente por inovações. Como já mencionada anteriormente, as tintas fluorescentes são uma classe que tem ganhado destaque nos últimos anos [7,9,26].

*Li e Hu* [26] descrevem uma estratégia fácil e robusta para fabricação de nanofilmes fotoluminescentes para aplicação como tintas de segurança. Os filmes altamente luminescentes foram preparados por uma síntese de baixo custo, através da incorporação de pontos quânticos fluorescentes em nanofibras de celulose. Os materiais foram aplicados com sucesso à marcação em notas bancárias, possibilitando uma identificação colorimétrica e por fotoluminescência.

*Liang et. al.* [9] sintetizaram tintas luminescentes contendo nanopartículas de  $\text{LuVO}_4:\text{Eu}$ , através de sínteses hidrotermais assistidas por micro-ondas, com ácido poliacrílico como surfactante. Devido à alta solubilidade em água e à forte emissão de fluorescência, a solução aquosa das nanopartículas foi utilizada como marcador sendo adicionada a tintas de caneta e a cartucho de impressora.

*Song et. al.* [7] demonstraram a viabilidade de tintas de segurança de alto desempenho a base de nanofios de silício, para aplicação prática antifalsificação em notas bancárias. Esses compostos foram avaliados como tintas de impressora a jato, sendo facilmente identificados. Testes para aplicação em notas bancárias também foram realizados. Nestes os marcadores apresentaram uma cor azul quando irradiado em 365 nm, já quando excitados com 400 e 450 nm, as tintas apresentam cor verde e amarela. Além disso, os autores sugerem um sistema de codificação através da combinação das propriedades luminescentes e magnéticas desses compostos.

*Da Luz et. al.* [27] desenvolveram uma estratégia fácil, rápida e de baixo custo de sínteses de redes metalo-orgânicas fotoluminescentes com íons terbium, európio, gadolínio e neodímio como marcadores em tintas de impressoras a jato. Os materiais foram impressos em substratos flexíveis (folhas de papel e plástico) com uma impressora a jato de tinta convencional e observadas sob irradiação de luz UV.

Desta forma, este trabalho de conclusão de curso se insere como um novo material para marcação de tintas de impressão em documentos, com redes metalo-orgânicas luminescentes não comerciais contendo íons lantanídeos, através de uma metodologia de síntese e análise simples, robusta, rápida precisa e confiável, totalmente adaptável a rotina pericial de análise de documentos.

### CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal a síntese e caracterização de dois polímeros de coordenação, o  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e o  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , obtidos por sínteses já discutidas na literatura para o íon európio, visando sua futura aplicação como marcadores de tinta de impressão para aplicação forense. Para alcançar este objetivo final são necessários atingir os seguintes objetivos parciais:

- Sintetizar os dois polímeros de coordenação  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e o  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , através da síntese hidrotermal assistida por microondas.
- Caracterizar a estrutura cristalográfica dos polímeros de coordenação por difração de raios-x de pó e a luminescência dos materiais sintetizados através da espectroscopia de luminescência de emissão e excitação à temperatura ambiente.
- Avaliar repetibilidade estrutural da síntese e o rendimento obtido.
- Avaliar se o material tem potencial para uso como marcador luminescente para tintas de impressão.

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, seus graus de pureza e procedências estão listados na Tabela 1. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados, seus graus de pureza e procedências.

Reagente	Procedência
Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4- H <sub>2</sub> BDC, 98+%) – H <sub>2</sub> BDC	<i>Alfa Aesar</i>
Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (1,3,5-H <sub>3</sub> BTC, 98%) – H <sub>3</sub> BTC	<i>Sigma-Aldrich</i>
Óxido de térbio (Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , 99.9%)	<i>Sigma-Aldrich</i>
Hidróxido de sódio anidro (NaOH, em lentilhas P.A.)	<i>Vetec</i>
Acetona P.A	<i>Vetec</i>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P.A-ACS	<i>Dinâmica Química Contemporânea Ltda.</i>
Ácido Nítrico (HNO <sub>3</sub> , P.A.)	<i>Alphatec Química Fina: Reagente Anlítico</i>

### 4.2 Síntese das amostras

Dois marcadores foram sintetizados para a realização deste trabalho: [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> e [Tb(BTC)]<sub>n</sub>. Para a síntese dos marcadores, primeiramente foram preparados o nitrato de térbio e o sal do ligante BDC (Na<sub>2</sub>BDC). O 1,3,5- H<sub>3</sub>BTC foi utilizado como adquirido. Nas sínteses foram utilizados reatores de vidro com capacidade de 30 mL e um microondas da Anton Paar Monowave 300®.

### 4.2.1 Na<sub>2</sub>BDC

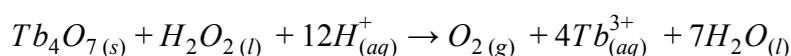
A síntese do sal Na<sub>2</sub>BDC foi realizada segundo o procedimento descrito por *Wanderley* (Figura 6) [28]. Para tal, 20 mmol de NaOH (aproximadamente 0,8 g) foram dissolvidos em 10 mL de água destilada e adicionada lentamente a uma solução de 10 mmol de H<sub>2</sub>BDC (aproximadamente 1,66 g) em 30 mL de água. Após a dissolução dos sólidos, a mistura permaneceu sob agitação e aquecimento até cerca de um terço do volume total de água (20 ml) evaporar. A reação foi resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se 10 mL de acetona, até precipitação do sal. O precipitado obtido foi filtrado e seco à temperatura ambiente. Posteriormente foi caracterizado por DRX e utilizado para a preparação das MOFs.



**Figura 6.** Ilustração da reação de formação do Na<sub>2</sub>BDC. Figura adaptada da referência [26].

### 4.2.2 Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

O nitrato de térbio (III) foi sintetizado, a partir da reação de óxido de térbio (Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>). Inicialmente, 10 mmol de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> foram suspensos em água destilada. Adicionou-se algumas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 volumes com o intuito de reduzir todo o íon Tb<sup>4+</sup> a Tb<sup>3+</sup> segundo a reação:



Em seguida, ácido nítrico foi adicionado lentamente, até que a mistura fique transparente. Após a completa solubilização do óxido de terra rara, o pH da solução foi ajustado à 6 através de sucessivas evaporações e adições de água. Depois, a solução foi evaporada até a formação de um sólido branco.

### 4.2.3 Síntese das redes metalo-orgânicas [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

A síntese das MOFs de [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> foi feita seguindo uma adaptação da metodologia descrita por *Arouca* [17]. As amostras foram preparadas misturando-se 0,7 mmol

de nitrato de térbio ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 0,7 mmol de  $\text{Na}_2\text{BDC}$ , em 12 mL de água, sob agitação magnética. A solução foi transferida para um reator de vidro, fechado com septo de silicone. A reação foi realizada por via hidrotermal assistida por microondas, a qual vai utilizar uma potência de 400W, durante 20 minutos e temperatura de 160 °C, sob agitação magnética. O produto obtido foi lavado com água e acetona e seco em uma estufa por 24 horas à 100 °C.

#### **4.2.4 Síntese das redes metalo-orgânicas $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$**

O marcador foi sintetizado por via hidrotermal assistida por micro-ondas, de acordo com adaptações da metodologia descrita por *Lucena* [13]. Foram adicionados 0,175 mmol de nitrato de térbio ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 0,175 mmol do ligante 1,3,5- $\text{H}_3\text{BTC}$ , em 12 mL de água, sob agitação magnética. A solução foi transferida para um reator de vidro, fechado com septo de silicone. A reação foi realizada em 150°C, durante 20 minutos e com uma potência de 400W, sob agitação magnética. O material sintetizado foi lavado com água e acetona e seco em uma estufa por 24 horas à 100°C.

### **4.3 Caracterização das amostras**

#### **4.3.1 Difração de Raios-X**

As estruturas cristalinas dos materiais sintetizados foram verificadas por difração de raio-x em pó. As amostras foram analisadas em um difratômetro Rigaku/MiniFlex 300 do Laboratório de Materiais e Combustíveis de Instituto de Química da Universidade de Brasília (LMC-IQ). Utilizando intervalos de  $2\theta$  variando de 5° a 50°, com incremento de 0,01° e velocidade de 1,5° $\text{min}^{-1}$ . Os dados brutos foram processados usando o programa OriginPro 8®.

#### **4.3.2 Fotoluminescência**

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando o Espectrofluorímetro Fluorolog da marca Horiba Scientific® com excitação a partir de uma lâmpada de Xenônio, disponível na central analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília

(IQ-UnB). Os espectros de emissão foram obtidos com varreduras na região de 400 nm a 720 nm, com excitação da amostra em 323 nm, para as MOFs contendo o ligante BDC, e em 297 para as MOFs contendo o ligante BTC. Já os de excitação foram obtidos com uma varredura no comprimento de onda de excitação entre 200 nm e 400 nm, monitorando a emissão em 545 nm. Os dados brutos foram processados usando o programa OriginPro 8®.

#### 4.3.4 Mercury 3.3

O programa Mercury 3.3® (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) foi utilizado para simulação das estruturas obtidas utilizando os arquivos CIFs obtidos na literatura.

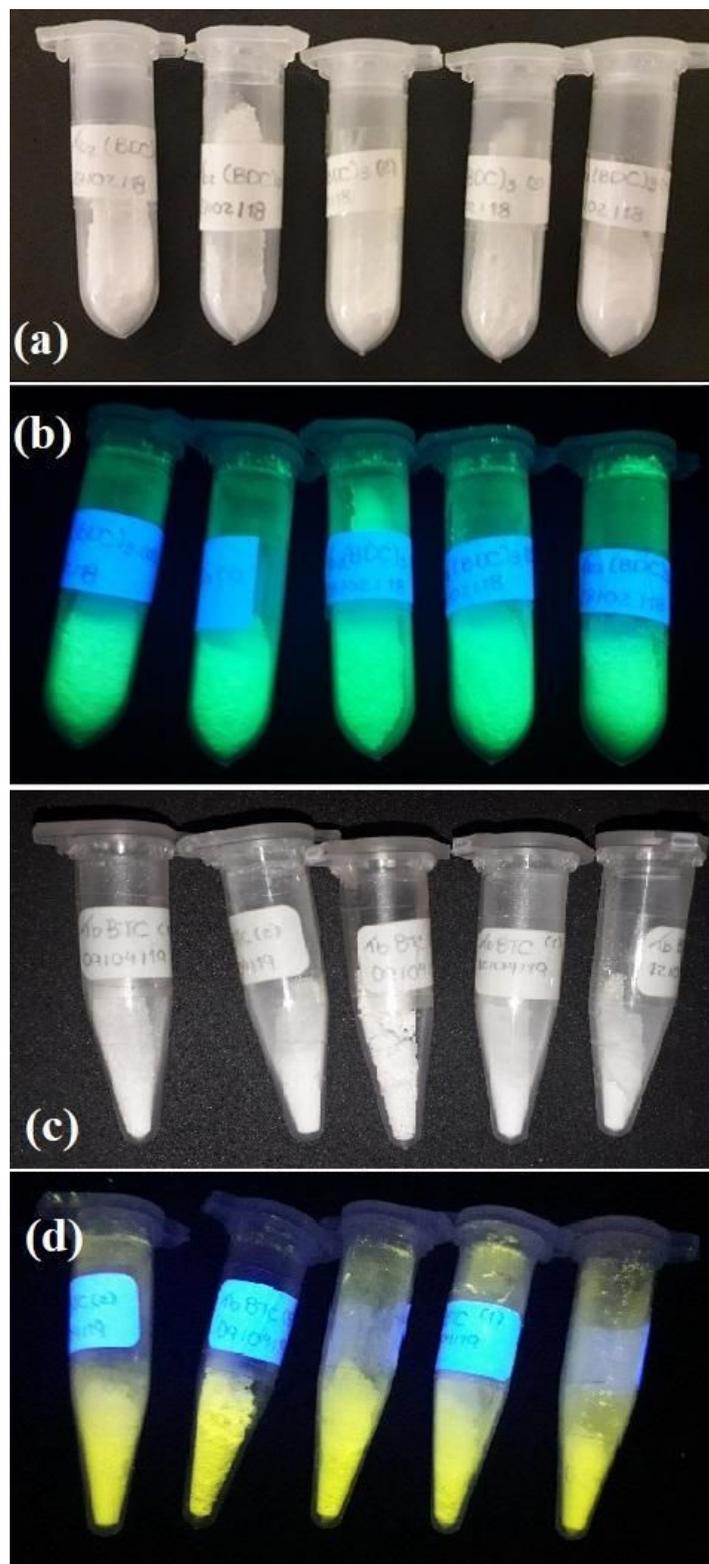
### 4.4 Estudo de Repetibilidade e Homogeneidade das Sínteses

Antes de utilizar as MOFs em selos de segurança é preciso garantir que a rota sintética proposta forme em toda síntese as mesmas estruturas com mesmas propriedades luminescentes. Por esta razão foi realizado um estudo da repetibilidade das sínteses das redes de coordenação contendo íons de térbio. Também foi realizado um estudo da homogeneidade espectral das amostras.

Cada síntese foi reproduzida cinco vezes, resultando em um total de 10 amostras (Tabela 2, Figura 7) que foram caracterizadas quanto à estrutura por DRX. Cada amostra foi então fracionada em três partes, gerando um total de 30 subamostras, que foram então caracterizadas quanto a luminescência por espectros de excitação e emissão.

**Tabela 2.** Nomenclatura das sínteses realizadas das MOFs  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  e  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ .

Nomenclatura das síntese
$S_x$ , onde S refere-se a síntese e x indica o número da repetição síntese ( $x = 1, 2, 3, 4$ ou $5$ )



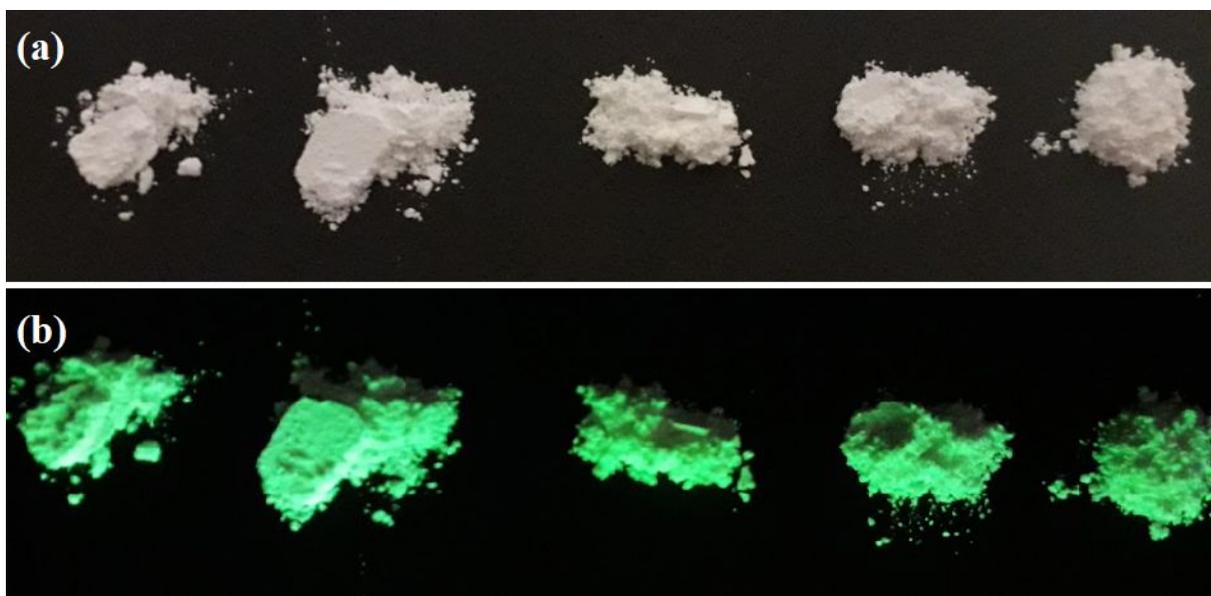
**Figura 7.** Fotografias dos dez (10) *eppendorfs* com as amostras sintetizadas com o ligante BDC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254$  nm) e BTC, (c) com luz branca e (d) luz UV ( $\lambda = 254$  nm).

## 4.5 Testes de Adição a Tinta

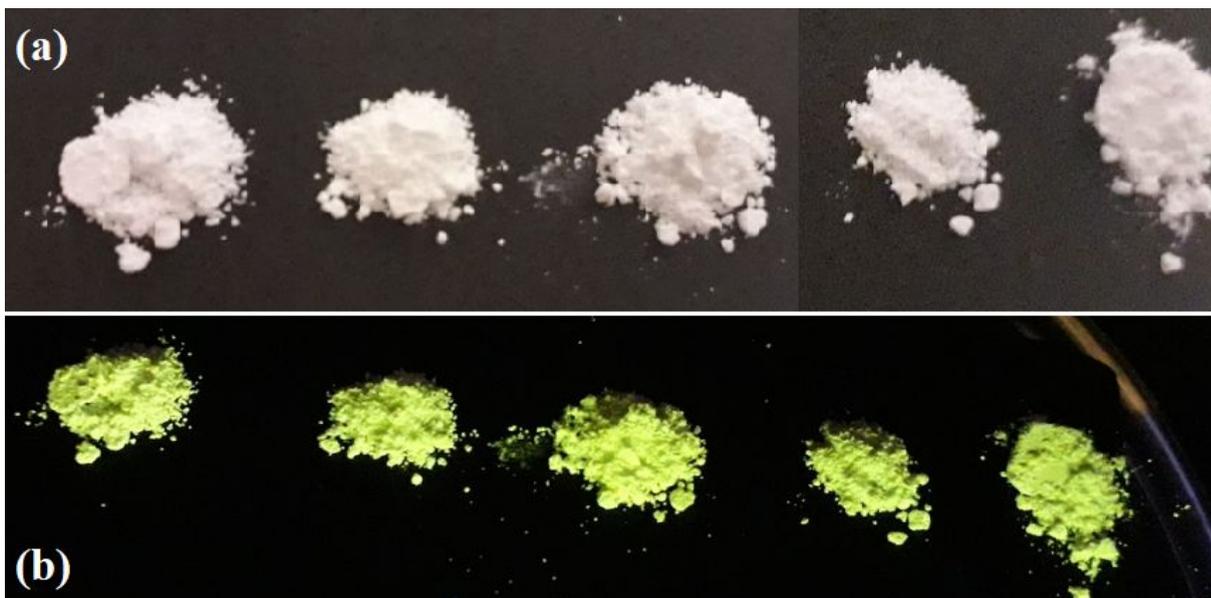
Para essa pesquisa foram utilizadas tintas comum de impressora de cor azul e vermelho, da marca FmPlas®. Foram geradas 4 amostras contendo  $10 \text{ mmolL}^{-1}$  dos marcadores da Sínteses 1 dos ligantes BDC e BTC misturados nas tintas azul e vermelha. Os marcadores foram adicionados diretamente às tintas, de forma manual, e ficaram sob agitação por 15 minutos para melhor homogeneização do material. Posteriormente, para cada amostra de tinta foram feitos traços, em folhas do tipo papel ofício branca, Papel Sulfite 75g Alcalino da marca Chamex®, e papel vegetal, Vegetal 90 ( $95 \text{ g/m}^2$ ) da marca Canson®. As amostras foram observadas com o auxílio de uma lâmpada UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) em ambas as folhas e caracterizadas através dos espectros de emissão e excitação na folha de papel vegetal.

## CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para serem usados como marcadores de tinta em selos de segurança, as MOFs precisam apresentar alta luminescência que permita a sua identificação visual. Buscando avaliar qualitativamente essa luminescência, os produtos das sínteses foram observados sob a excitação de uma lâmpada UV (254 nm). As figuras 8 e 9, apresentam as emissões dos marcadores sintetizados com os ligantes BDC e BTC, respectivamente, obtidas com luz branca e luz UV ( $\lambda = 254$  nm). Observa-se que todos os dois compostos apresentam luminescência intensa e semelhante entre si, suficiente para a sua identificação visual, com uma forte emissão na região verde, típica dos íons  $Tb^{3+}$ . As MOFs sintetizadas contendo os dois diferentes ligantes apresentaram rendimento de aproximadamente 70%.

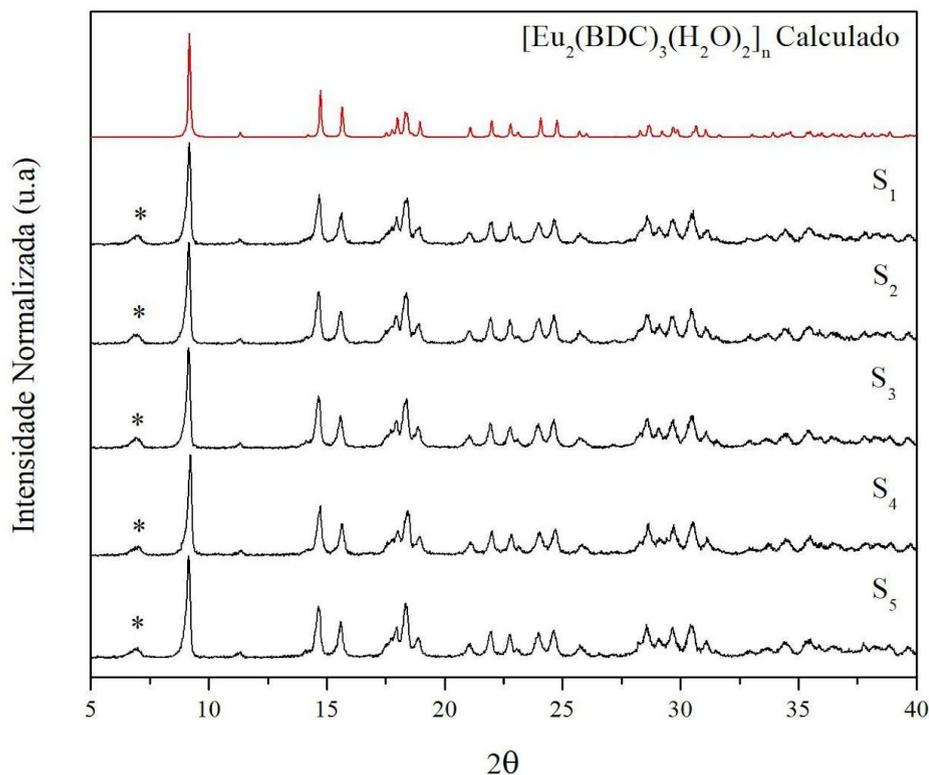


**Figura 8.** Fotografias das amostras sintetizadas, nas cinco sínteses, com o ligante BDC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254$  nm)



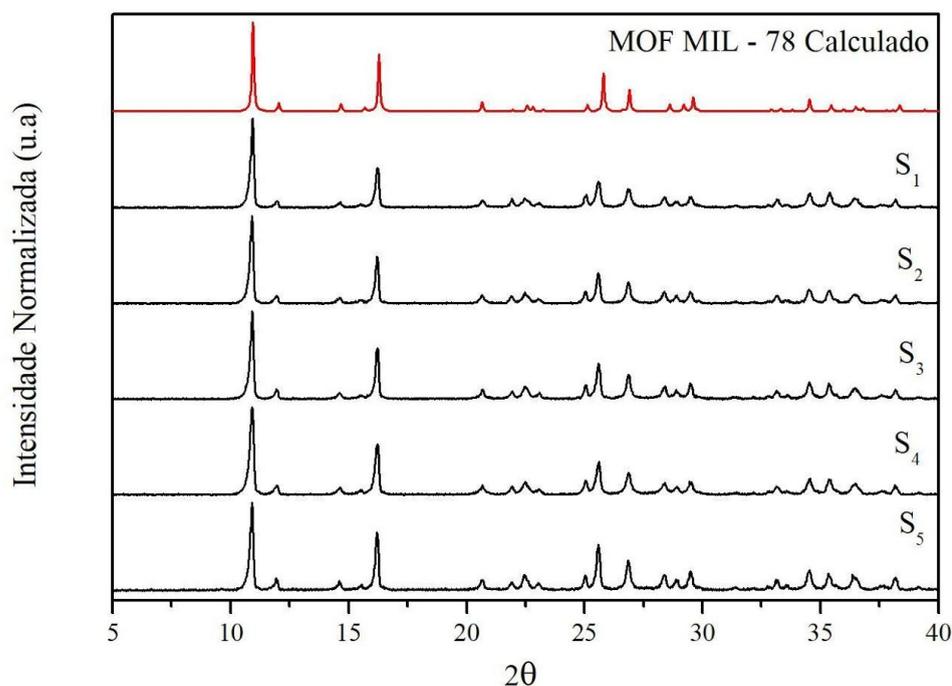
**Figura 9.** Fotografias das amostras sintetizadas com o ligante BTC, (a) com luz branca e (b) luz UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

Antes das análises de difração de raio-X, alguns procedimentos de preparação de amostra, como moagem e maceração foram realizados para reduzir possíveis efeito da orientação preferencial. Este efeito é relativamente comum e ocorre quando os cristais se orientam preferencialmente em relação a um plano cristalográfico específico, ou aleatório, alterando as intensidades relativas dos picos de difração. Neste estudo, para a caracterização dos marcadores, os padrões de difração obtidos foram comparados com os padrões dos difratogramas contidos nos arquivos CIF (calculado) [29,30]. Os difratogramas destas amostras podem ser observados nas figuras 10 e 11. Em todos os difratogramas foram realizados ajustes matemáticos para a suavização da linha base.



**Figura 10.** Perfil de difração de raios X das amostras de MOFs [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Os difratogramas de raios-X de pó das amostras de [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Figura 10) apresentam a fase majoritária da MOF isoestrutural [Eu<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Em todos difratogramas das sínteses realizadas foram observados picos intensos e bem definidos, correspondentes a fase majoritária do [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Entretanto o padrão de difração do marcador [Tb<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> também apresentou alguns picos não consistentes com o padrão calculado, indicando que há uma mistura de fases ou a presença de impurezas, como observado no pico em 6,9°. Este pico não está relacionado a um excesso de ligante. Os difratograma dos ligantes podem ser observados no Apêndice (Figura S1). Estas características cristalográficas sugerem que estes complexos apresentam uma alta repetibilidade estrutural sob esta condição de síntese.



**Figura 11.** Difratoograma de raios X das MOFs  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ .

De modo análogo ao observado nos difratogramas das MOFs contendo o ligante BDC (Figura 10), os difratogramas das MOFs  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$  apresentaram a fase majoritária da MOF isoestrutural MIL-78 [MIL-78 é  $\text{Ln}(\text{BTC})$ , onde  $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ ], com picos estreitos típicos de materiais cristalinos (Figura 11).

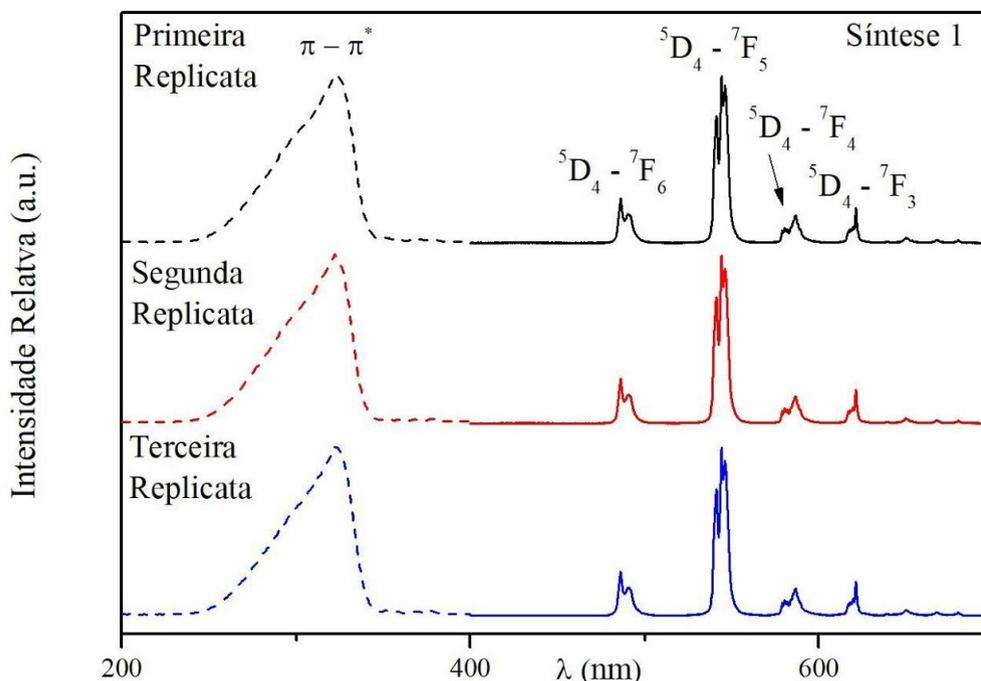
Nos difratogramas da Figura 11 é possível observar um leve deslocamento sistemático dos picos para a esquerda, em relação aos padrões calculados para a MIL-78. Isso ocorre uma vez que a CIF calculada para a MOF MIL-78 utiliza o  $\text{Y}^{3+}$  como centro metálico, que possui um raio iônico ligeiramente menores do que o  $\text{Tb}^{3+}$  ( $R_{\text{Y}^{3+}} = 0,106\text{Å}$  e  $R_{\text{Tb}^{3+}} = 0,109\text{Å}$ ) desta forma o diagrama de rede e consequentemente as distâncias interplanares ( $d$ ) da MOF contendo os íons  $\text{Tb}^{3+}$  serão maiores. De acordo com a Lei de Bragg ( $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$ ), quanto maior os valores de  $d$ , menor serão os valores de  $\theta$ , gerando um deslocamento dos picos cristalográficos para esquerda. Esses resultados já eram esperados tendo em vista os difratogramas obtidos no trabalho de Lucena [13].

Desta forma, observou-se que ambas as sínteses por via hidrotermal assistidas por micro-ondas, apresentaram uma alta repetibilidade estrutural de amostras. O padrão de

difração do marcador  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  está de acordo com o calculado, assim como o do marcador  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ .

As figuras 12 e 13 apresentam os espectros de excitação e de emissão, obtidos à temperatura ambiente, para os dois marcadores na Síntese 1. Para realização dos estudos e homogeneidade espectral e repetibilidade das sínteses cada amostra foi fracionada em três e cada porção analisada. Em todos os espectros foram realizados ajustes matemáticos para a suavização da linha base.

Os espectros de excitação foram obtidos varrendo o comprimento de onda de excitação entre 200 nm e 400 nm e monitorando a emissão em 545 nm, que é o comprimento de onda correspondente a emissão mais intensa do  $\text{Tb}^{3+}$ .

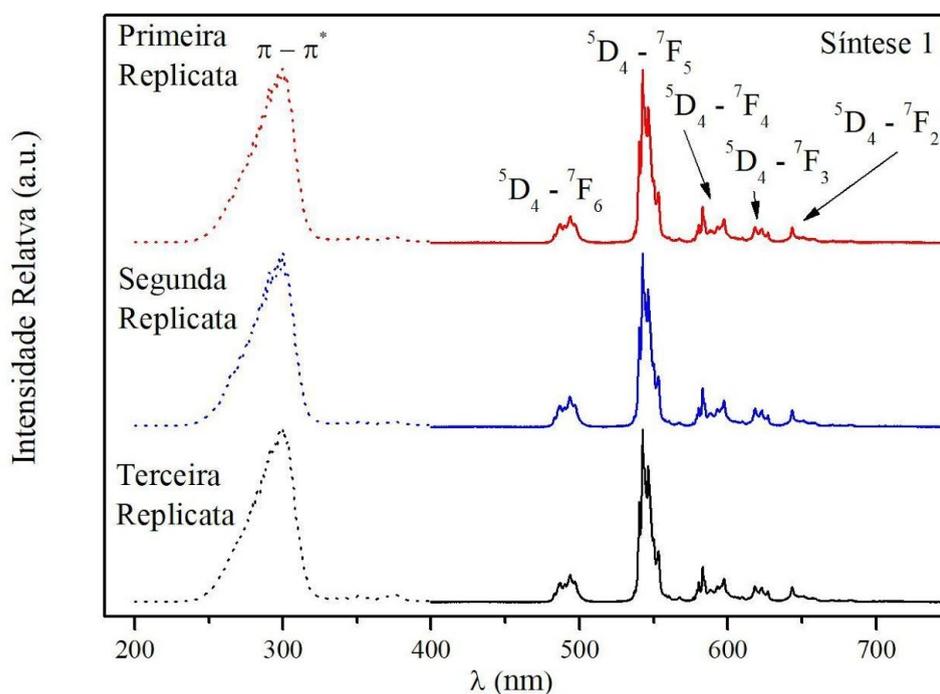


**Figura 12.** Espectros de excitação (---) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 1.

Nos espectros de excitação da figura 12 foi possível observar uma larga banda de transferência de carga em torno de 323 nm [31], típica da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante, referente ao efeito antena. Nesse caso, a radiação é absorvida pelo ligante, o qual transfere essa energia do estado excitado do ligante para os íons lantanídeos, que emite sua radiação característica.

Nos espectros de excitação as transições características do íon  $Tb^{3+}$  não foram observadas em todos as replicatas. O mesmo padrão foi observado para as demais sínteses, os espectros de excitação podem ser observados no Apêndice (Figura S2, S3, S4 e S5).

Os espectros de emissão, foram adquiridos à temperatura ambiente, varrendo o comprimento de onda de emissão entre 400 nm e 750 nm e excitando as amostras em 323, uma vez que esses comprimento corresponde ao pico de maior intensidade nos espectros de excitação. Todas as amostras apresentaram picos nas regiões próximas a 490, 545, 580 e 615 nm, relacionados, característicos das transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 6 - 3$ ) do íon  $Tb^{3+}$  [30,31]. Em algumas amostras foi possível observar três picos no intervalo de 650 a 670 nm, referentes a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ . Observa-se que a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  responsável pela emissão de cor verde característica do  $Tb^{3+}$  [31,32], apresenta a maior intensidade de emissão.



**Figura 13.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[Tb(BTC)]_n$ , síntese 1.

A figura 13, apresenta os espectros de emissão e excitação da síntese 1 do  $[Tb(BTC)]_n$ , onde observa-se a larga banda de transferência de carga torno de 297 nm [33], típica da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante BTC. Novamente a absorção indireta pelo efeito antena foi o mecanismo pelo qual a excitação ocorreu. Assim como no caso de BDC, os resultados foram

repetíveis, sendo os espectros de excitação das demais sínteses encontrados no Apêndice (Figuras S6, S7, S8 e S9).

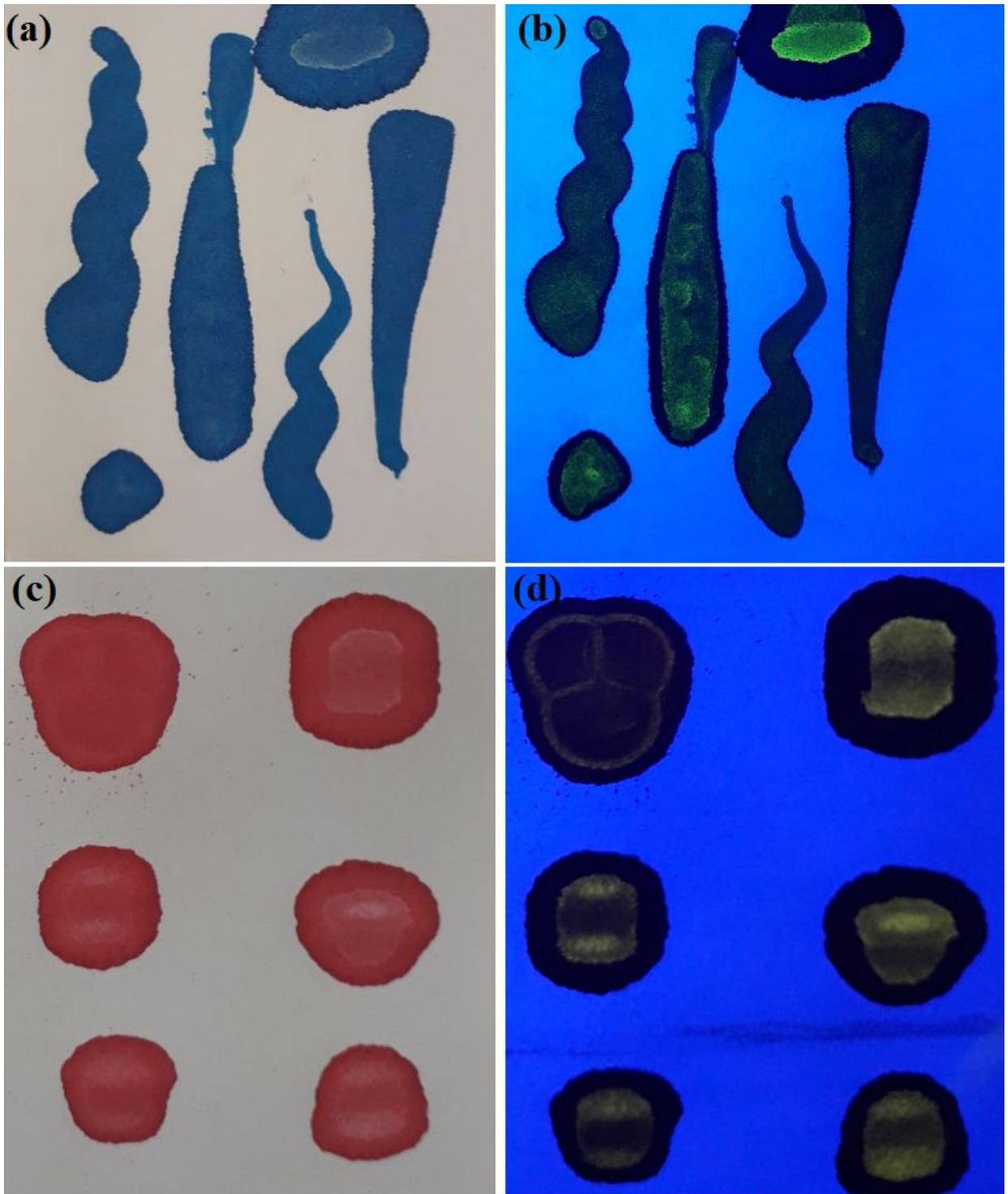
Os espectros de emissão das MOFs contendo o ligante BTC, também foram coletados à temperatura ambiente, varrendo o comprimento de onda de emissão entre 400 nm e 750 nm, com excitação em 297 nm. Novamente os espectros apresentaram picos nas regiões próximas a 490, 545, 580 e 615 nm, respectivos das transições  $^5D_{4\rightarrow 7F_1}$  ( $J = 6 - 3$ ) do íon  $Tb^{3+}$  [30,31], diferente dos espectros do composto com ligante BDC, a transição  $^5D_{4\rightarrow 7F_2}$  foi facilmente visualizada. A transição  $^5D_{4\rightarrow 7F_5}$  apresentou, como esperado, a maior intensidade de emissão.

Como já mencionado, algumas MOFs apresentam problemas de repetibilidade estrutural, entretanto, a partir da análise dos espectros de excitação e emissão, assim como os difratogramas obtidos, no caso da síntese hidrotérmal com o micro-ondas, descritas neste trabalho, observou-se através do estudo de repetibilidade e homogeneidade das sínteses, que o método apresentou produtos com alta similaridade estrutural e elevada homogeneidade espectral.

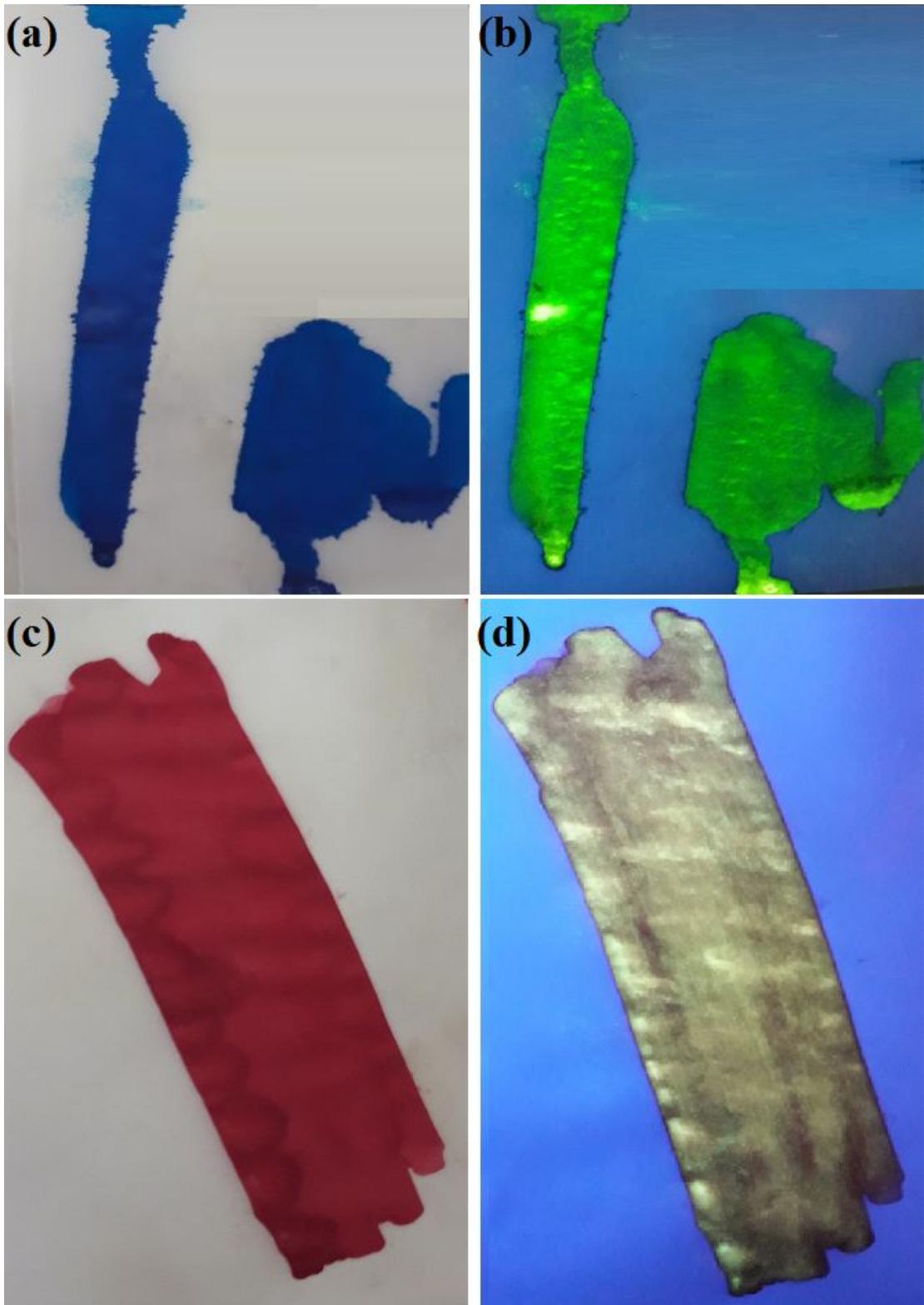
Com intuito de verificar potencialidade de uso como marcador das MOFs sintetizadas e caracterizadas,  $[Tb_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$  e  $[Tb(BTC)]_n$ , foram então testadas através da adição direta em tintas comuns de impressão. Inicialmente observou-se que as MOFs apresentaram baixa ou nenhuma solubilidade nas tintas, permanecendo parcialmente em suspensão. Para um teste de solubilidade, as amostras foram colocadas em um banho ultrassônico, no equipamento USC - 1400 da marca Unique®, por 30 minutos. Após passados alguns minutos da homogeneização das tintas pode-se observar a deposição do material branco na base dos béqueres utilizados.

As amostras de tintas foram então depositadas sobre papel ofício e vegetal e observadas sob luz branca e luz UV,  $\lambda = 254$  nm (Figuras 14 a 17), logo após a homogeneização. Observou-se facilmente os marcadores sobre a luz UV ( $\lambda = 254$  nm) no papel vegetal, entretanto houve uma deposição não homogênea do marcador na tinta. Em alguns casos houve um acúmulo do marcador em pequenas depressões provocadas pelo excesso de tinta. No papel ofício branco, devido à alta luminescência do papel, no azul, característica de alguns componentes do branqueador utilizados na superfície da folha,

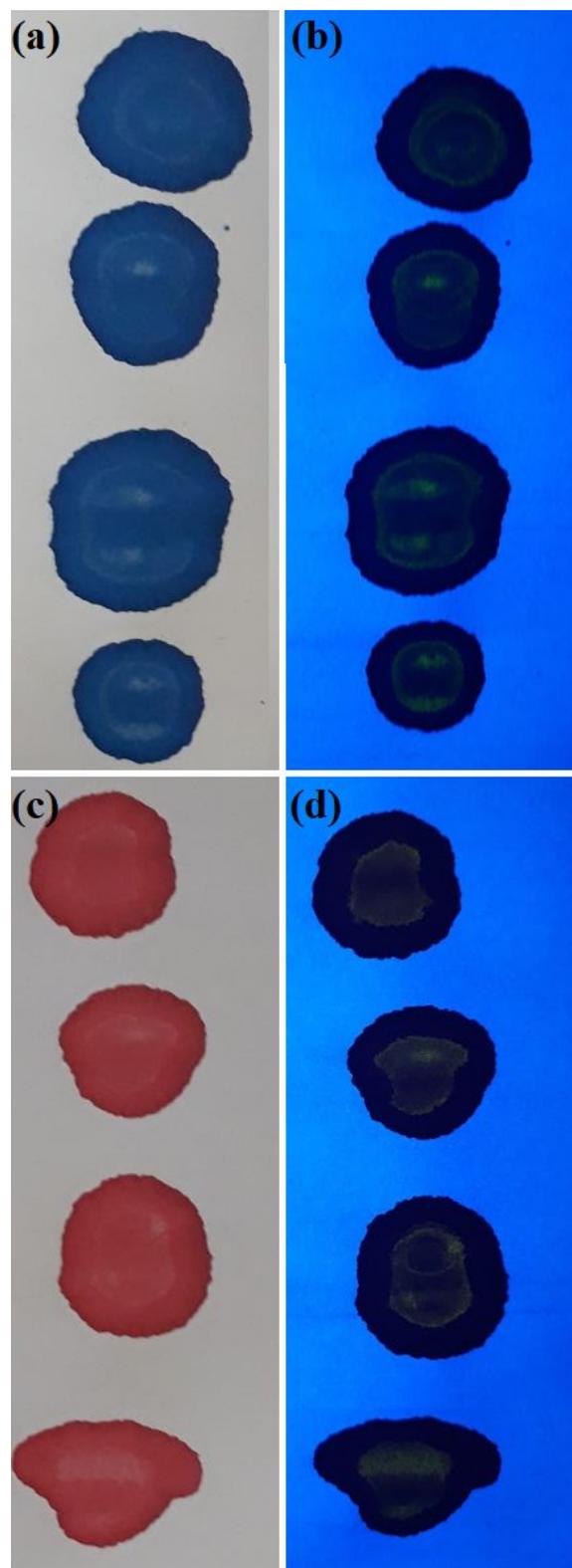
observou-se com dificuldade os marcadores sobre luz UV, em geral sendo localizados no centros dos desenhos onde há um acúmulo de tinta. O marcador contendo o ligante BDC apresentou uma intensidade de luminescência superior ao contendo o BTC, em ambas as cores de tinta.



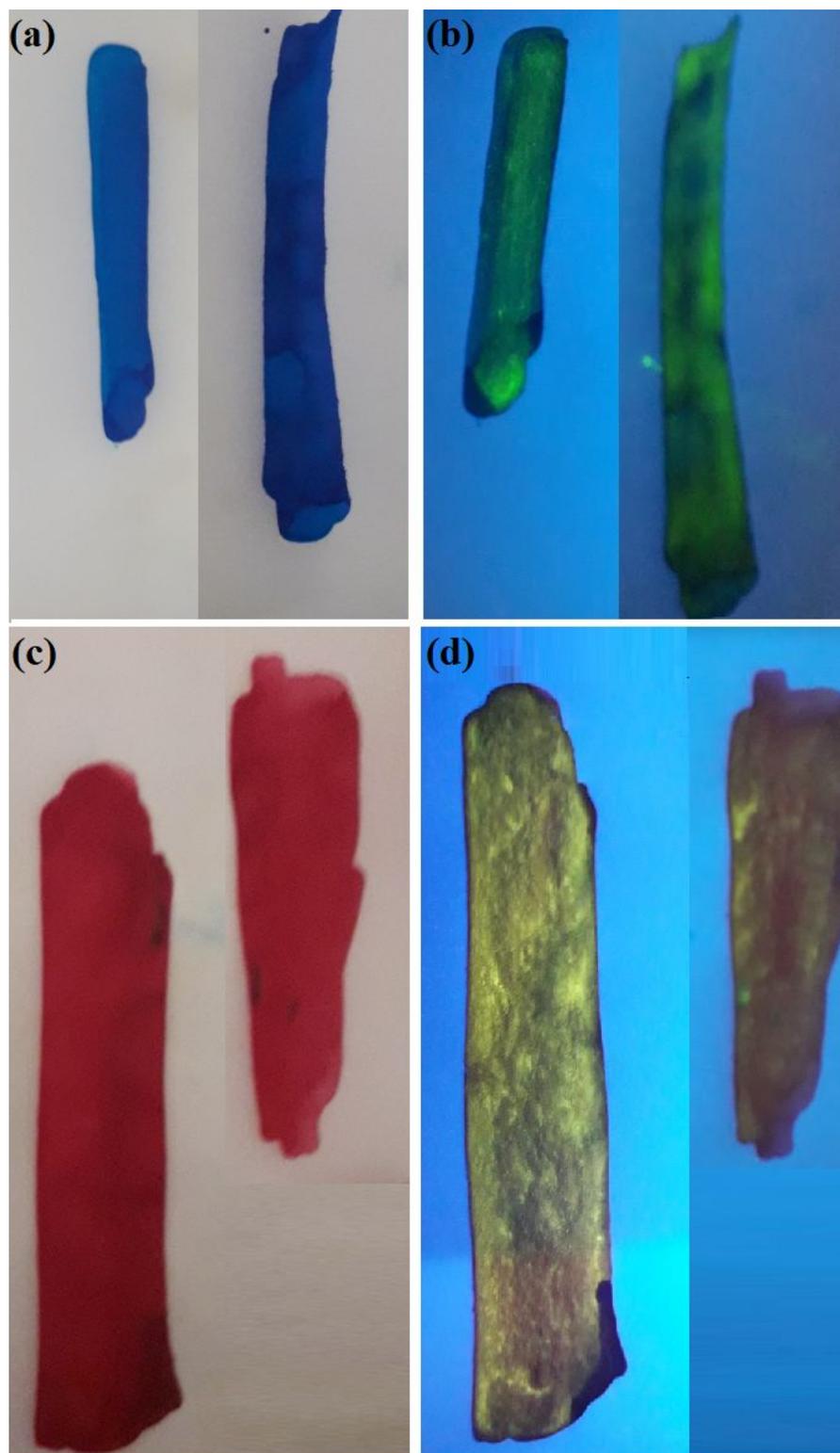
**Figura 14.** Fotografias das tintas com a MOF de BDC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (d) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel ofício branco.



**Figura 15.** Fotografias das tintas com a MOF de BDC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (b) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel vegetal.



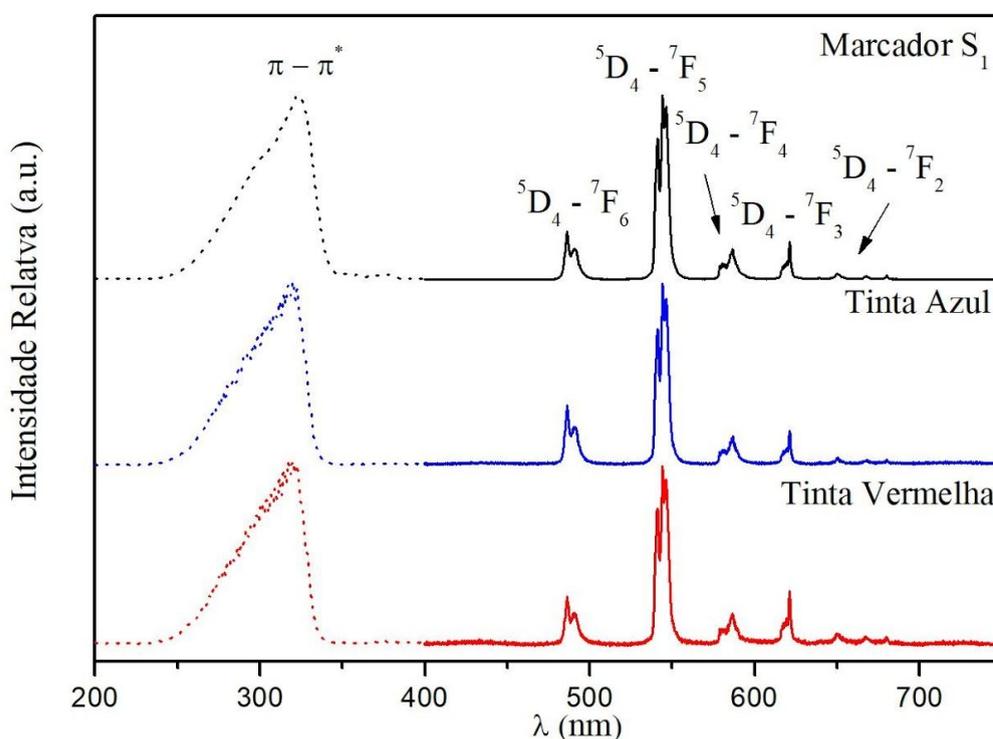
**Figura 16.** Fotografias das tintas com a MOF de BTC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), (c) vermelha com luz branca e (d) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ), no papel officio branco.



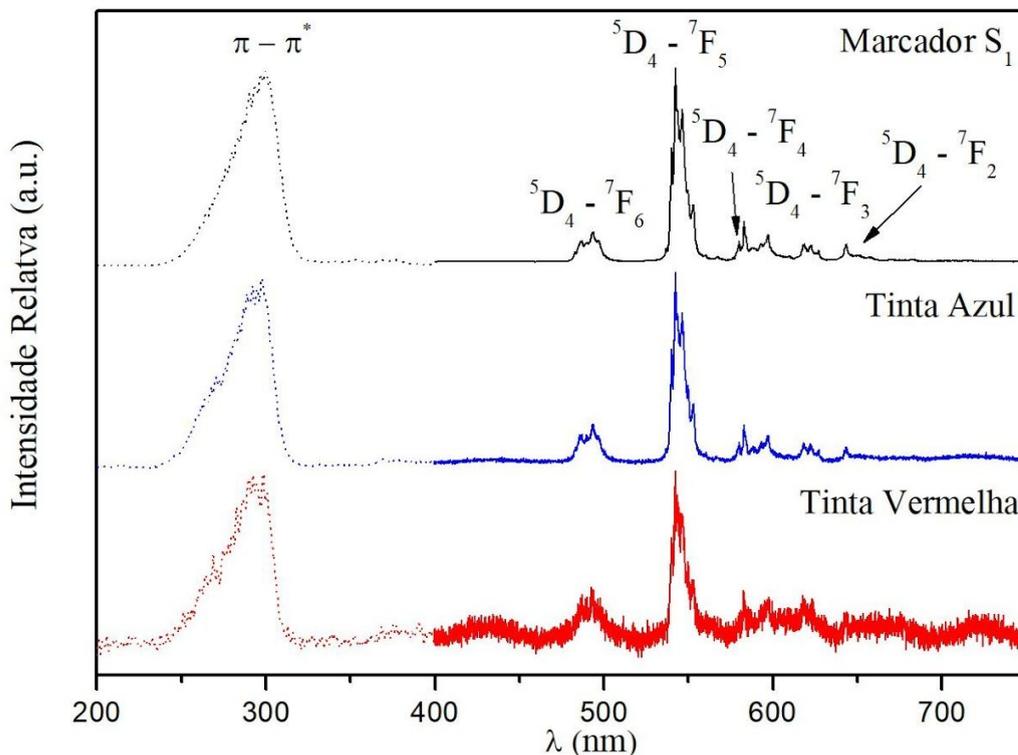
**Figura 17.** Fotografias das tintas com a MOF de BTC, (a) azul com luz branca e (b) azul com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), (c) vermelha com luz branca e (d) vermelha com luz UV ( $\lambda = 254$  nm), no papel vegetal.

As figuras 14 a 17 mostram que, com a utilização de marcadores luminescentes, o as tintas de cor azul e vermelho poderão ser facilmente identificadas, apenas com a utilização de uma lâmpada ultravioleta. Também é possível afirmar que as MOFs apresentaram alta estabilidade química, permanecendo luminescente mesmo após sua adição na tinta.

Os espectros de excitação e de emissão, obtidos à temperatura ambiente, para as tintas contendo os dois marcadores da Síntese 1, na folha vegetal (Figuras 18 e 19), foram adquiridos como descritos anteriormente para as MOFs puras. Os espectros da folha de papel vegetal encontram se no Apêndice (S10). Em todos os espectros foram realizados ajustes matemáticos para a suavização da linha base.



**Figura 18.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) das tintas azul e vermelha contendo a MOF  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 1 e do marcador puro, na folha vegetal.



**Figura 19.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) das tintas azul e vermelha contendo a MOF [Tb(BTC)]<sub>n</sub>, síntese 1 e do marcador puro, na folha vegetal.

Os espectros de excitação e emissão (Figura 18 e 19), mostram as linhas de emissão características do Tb<sup>3+</sup> referentes às transições  $^5D_{4 \rightarrow 7}F_J$  ( $J = 6 - 2$ ) e a larga banda de transferência de carga do ligante. Para os dois marcadores a identificação foi positiva e inequívoca para a tinta azul. A MOF de BDC apresentou em ambas as tintas os melhores resultados espectroscópicos e visuais.

A tinta vermelha apresentou grande ruído no espectro de emissão para a MOF de BTC, provavelmente devido a interferência de algum composto da tinta com a MOF de BTC, uma segunda amostra foi testada e apresentou um espectro semelhante, esse espectro encontra-se no Apêndice (S11). Entretanto apesar do perfil alargado e da baixa razão sinal/ruído, ainda pode-se observar e caracterizar a transição intensa  $^5D_{4 \rightarrow 7}F_5$ , característica do Tb<sup>3+</sup>.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho demonstrou a viabilidade do uso de redes metalo-orgânicas contendo íons lantanídeos como marcadores luminescentes em tintas de selos de segurança de documentos. Todos os marcadores luminescentes foram sintetizados através de um método simples e rápido via rota hidrotermal assistida por micro-ondas. A rota sintética proposta resultou em amostras repetíveis. Além disso as MOFs produzidas apresentaram uma alta luminescência de cor verde, característica do íons  $Tb^{3+}$ , e um rendimento médio de aproximado de 70%.

Foram adquiridos os espectros de excitação e emissão das amostras e obteve-se a identificação inequívoca do íon  $Tb^{3+}$ . Este resultado possibilitou uma caracterização - óptica e química - fácil, rápida e não destrutiva, evidenciando o alto potencial de uso dessas moléculas para a marcação em documentoscópica.

Por fim, o teste em tinta realizado, avaliou a possibilidade do uso das LMOFs sintetizadas como possíveis marcadores de tinta de impressão. Verificou-se que mesmo após a adição a tinta os marcadores contendo BDC e BTC foram observados de forma simples e consistente através da análise visual (com o uso de uma lâmpada de ultravioleta) em ambos os papéis para as duas tonalidades de tinta. Os espectros de emissão e excitação coletados no papel vegetal mostraram uma identificação positiva, para marcadores contendo BDC em ambas as cores de tinta, sendo possível a identificação dos picos característicos das transições do térbio e do ligante. Já para os marcadores com BTC essa identificação só foi observada para a tinta azul. Contudo, dada a insolubilidade das amostras não foi possível testar a sua adição em impressoras do tipo jato de tinta, pois é esperado o entupimento do bico injetor. Para uma aplicação futura, esta etapa necessita ser otimizada.

Pôde-se constatar ao longo do trabalho que em todas as avaliações realizadas, os dois marcadores apresentaram bons resultados e comportamento semelhantes para tinta azul,

apesar de não serem totalmente solúveis em tais materiais. Além disso, a metodologia apresentada é bastante precisa, confiável e compatível com as análises de rotina de identificação documentoscópicas já disponíveis em serviços de perícia. Contudo, apesar dos resultados promissores obtidos neste trabalho, para propor a utilização em larga escala das tintas é necessário realizar algumas avaliações de solubilidade, sensibilidade e estabilidade em longo prazo, assim como testes de toxicidade dos materiais.

## **CAPÍTULO 7 – PERSPECTIVAS**

Com os resultados apresentado neste trabalho, algumas perspectivas para continuação desta pesquisa encontram-se descritas abaixo.

- Realizar testes de solubilidade para determinação da viabilidade de uso em tintas de impressora;
- Reduzir o tamanho de partícula das amostras sintetizadas visando uma melhor dispersão na tinta;
- Realizar testes de impressão para determinação da viabilidade em impressoras a jato comuns;
- Otimizar a concentração utilizada de marcadores luminescentes nos cartuchos de tinta;
- Diversificar a quantidade de matrizes e metais utilizados como marcadores para a criação de um sistema de codificação e rotulação química de selos;
- Estudar o efeito de degradação a longo prazo dos marcadores misturados à tinta e depositados em papel;

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FARIAS, Robson F. *Introdução à Química Forense*, 2ª Edição. Campinas, São Paulo: Atomo, 2008.
- [2] D'ALMEIDA, Maria L. D. et al. *Documentoscopia o papel como suporte de documentos*, 1ª Edição. Instituto de Pesquisa Tecnológicas, São Paulo, 2015.
- [3] BRAZ, André, LÓPEZ-LÓPEZ, Maria, GARCÍA-RUIZ, Carmen. *Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents*. Forensic Science International, 232, 206-2012, 2013.
- [4] PEREIRA, Patricia A. A. *Análise e Caracterização de Tintas de Instrumentos Manuais de Escrita por Espectroscopia de Raman*. Tese de Mestre, Universidade do Porto, 2016.
- [5] RODRIGUES, Viviane C., DINIZ, Milton F., MATTOS, Elizabeth C., DUTRA, Rita C. L. *Separação e identificação de aditivos em tinta por TLC-IR/ UATR e extração seletiva*. Polímeros, 26, São Carlos, 2016.
- [6] Apostila. *Coordenação de Ensino Técnico Científico Documentoscopia Básica*. Escola superior da Polícia Civil do Goiás. Disponível em: <<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAhTAgAI/310005352-apostila-documentoscopia-basica-pdf>>. Acesso em: 30 de janeiro de 2019.
- [7] SONG, Bin, WANG, Houyu, ZHONG, Yiling, CHU, Binbin, SU, Yuanyuan, HE, Yao. *Fluorescent and Magnetic Anti-Counterfeiting Realized by Biocompatible Multifunctional Silicon Nanoshuttles-Based Security Ink*. J. Name., 00, 1-3, 2012.
- [8] SINGH, Akhilesh K., SINGH, Satbir, GUPTA, Bipin K. *Highly-efficient, Chemically-stable, UV/blue Light Excitable Biluminescent Security Ink to Combat Counterfeiting*. ACS Applied Materials & Interfaces, 10, 51, 44570-44575, 2018.
- [9] LIANG, Longqi, CHEN, Cailing, LV, Zipeng, XIE, Minggang, YU, Ying, LIANG, Chen, LOU, Yue, LI, Chunguang, SHI, Zhan. *Microwave-assisted synthesis of highly*

*water-soluble LuVO<sub>4</sub>:Eu nanoparticles as anti-counterfeit fluorescent ink.* Journal of Luminescence 206, 560–564, 2019.

[10] ROWSELL, Jesse L.C., YAGHI, Omar M. *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials.* Microporous and Mesoporous Materials, 73, 3–14, 2004.

[11] WEBER, Ingrid. T., MELO, A. J. G, ALVES, Junior. S., Rodrigues, Marcelo. O., Lucena, Marcella.; *Processo de Obtenção de Munição Luminescente e Processo de Detecção de Resíduo de Tiro - PCT/BR2010/000105*, Brasil, 2009.

[12] PAPAEFSTATHIOU, Giannis S., MACGILLIVRAY, Leonard R. *Inverted metal–organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality.* Coordination Chemistry Reviews, 246, 169-184, 2003.

[13] LUCENA, Marcella. A. de M. *Marcadores Luminescentes Para Identificação de Resíduos de Tiro: Síntese, Avaliação Da Toxicidade E Aplicação Da Rede Metal-Orgânica [Ln(BTC)].* Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

[14] FÉREY, G., et al. *A Chromium Terephthalate–Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area.* Science, 309, 23, 2005.

[15] RAMOS, André L. D., TANASE, Stefania, e ROTHENBERG, Gadi. *Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise.* Quim. Nova, 37, 1, 123-133, 2014.

[16] CUI, Y., YUE, Y., QIAN, B., CHEN, B. *Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks.* Chemical Reviews, 112, 1126–1162, 2012.

[17] AROUCA, Aline M. *Estudo da aplicabilidade dos marcadores luminescentes de disparos de arma de fogo.* Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, 2016.

[18] CHOI, Jung-Sik, SON, Won-Jin, KIM, Jahoen, AHN, Wha-Seung. *Metal–organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered.* Microporous and Mesoporous Materials, 116, 727-731, 2008.

[19] SANSEVERINO, Antonio M. *Microondas em Síntese Orgânica.* Quim. Nova, 25, 4, 660-667, 2002.

[20] VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

[21] PIERRE, Gonçalves. *Síntese E Caracterização de Novas Iminas Fluorescentes E Suas Aplicações Como Sensores Ópticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

[22] WEISSMAN, S. I. *Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium*. Chem. Phys., 10, 214, 1942.

[23] VELLOSO, Nathália V., MUEHLMANN, Luis A., Muehlmann, LONGO, João P. F., SILVA, Jaqueline R., ZANCANELA, Daniela C., TEDESCO, Antônio C., AEVEDI, Ricardo B. *Aluminum-Phthalocyanine Chloride-Based Photodynamic Therapy Inhibits PI3K/Akt/Mtor pathway in Oral Squamous Cell Carcinoma Cells In Vitro*. *Aluminum-Phthalocyanine Chloride-Based Photodynamic Therapy Inhibits PI3K/Akt/Mtor pathway in Oral Squamous Cell Carcinoma Cells In Vitro*. OMICS Publishing Group. Chemotherapy, 1, 5, 2012.

[24] LIMA, Narumi P. *Desenvolvimento das competências técnicas dos peritos documentoscópicos da Polícia Federal*. Tese de Mestrado, Fundação Getúlio Vargas, 2013.

[25] UNODC - United Nations Office on Drugs and Crime. *Introduction to security document examination: Training programme and trainers' guide*. New York: United Nations, 2011. Disponível em: <<http://cms.unov.org/DocumentRepositoryIndexer/GetDocInOriginalFormat.drsx?DocID=ae1bb646-4d88-4602-9c32-c563fbee0f7e>>. Acesso em 29 de janeiro de 2019.

[26] LI, Xiaowan & HU, Yingcheng. *Luminescent films functionalized with cellulose nanofibrils/CdTe quantum dots for anti-counterfeiting applications*. Carbohydrate Polymers 203, 167–175, 2019.

[27] DA LUZ, Leonis, MILANI, Raquel, FELIX, Jorlandio F., RIBEIRO, Igor R. B., TALHAVINI, Marcio, NETO, Brenno A. D., CHOJNACKI, Jaroslaw, RODRIGUES, Marcelo O., JUNIOR, Severino A. *Inkjet Printing of Lanthanide–Organic Frameworks for Anti-Counterfeiting Applications*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 27115–27123, 2015.

[28] WANDERLEY, Kaline A., JUNIOR, Severino A. *Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica  $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$* . Quim. Nova, 34, 3, 434-438, 2011.

[29] QU, Y., KE, Y., LU, S., FAN, R., PAN, G., LI, J. *Hydrothermal Synthesis, Structures and Spectroscopy of 2D Lanthanide Coordination Polymers Built from Helical Chains:  $[Ln_2(BDC)_3(H_2O)_2]_n$  ( $Ln=Sm, 1; Ln=Eu, 2; BDC=1,3$ -Benzenedicarboxylate).* J. Mol. Struct, 734 (1–3), 7–13, 2005.

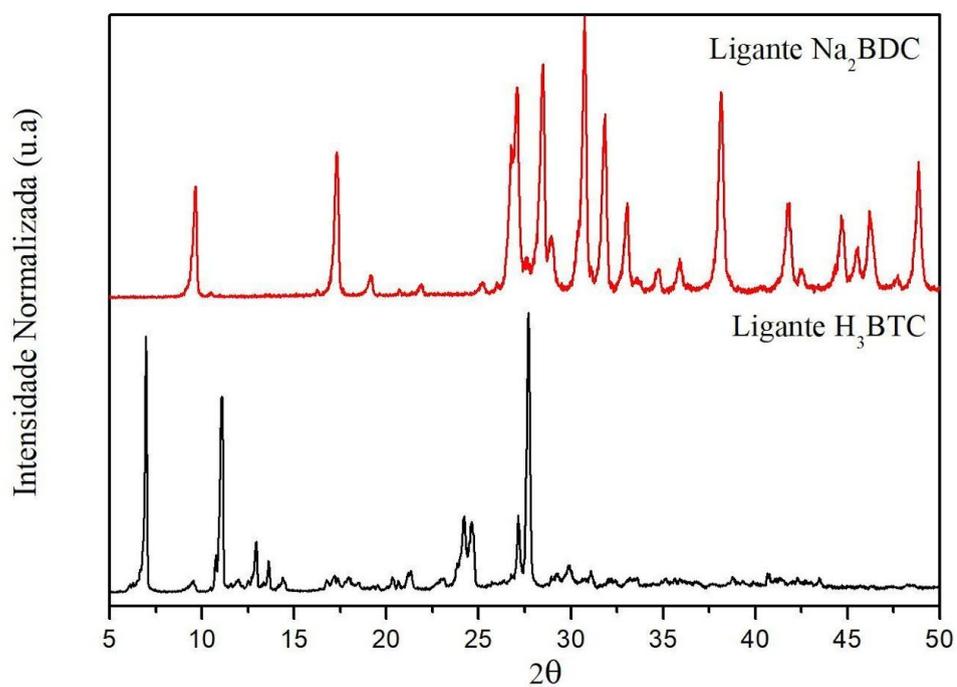
[30] SERRE, C., MILLANGE, F., THOUVENOT, C., GARDANT, N., PELLE, F., FERREY, G. *Synthesis, Characterisation and Luminescent Properties of a New Three-Dimensional Lanthanide Trimesate:  $\{M((C_6H_3)-(CO_2)_3)\}$  ( $M = Y, Ln$ ) or MIL-78}.* J. Mater. Chem, 14 (10), 1540–1543, 2004.

[31] DAIGUEBONNE, Carole, KERBELLEC, Nicolas, GUILLOU, Olivier, BUNZLI, Jean-Claude Bünzli, GUMY, Frederic, CATALA, Laure, MALLAH, Tala, AUDEBRAND, Nathalie, GERAULT, Yves, BERNOT, Kevin, CALVEZ, Guillaume. *Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers.* Inorganic Chemistry, 47, 9, 2008.

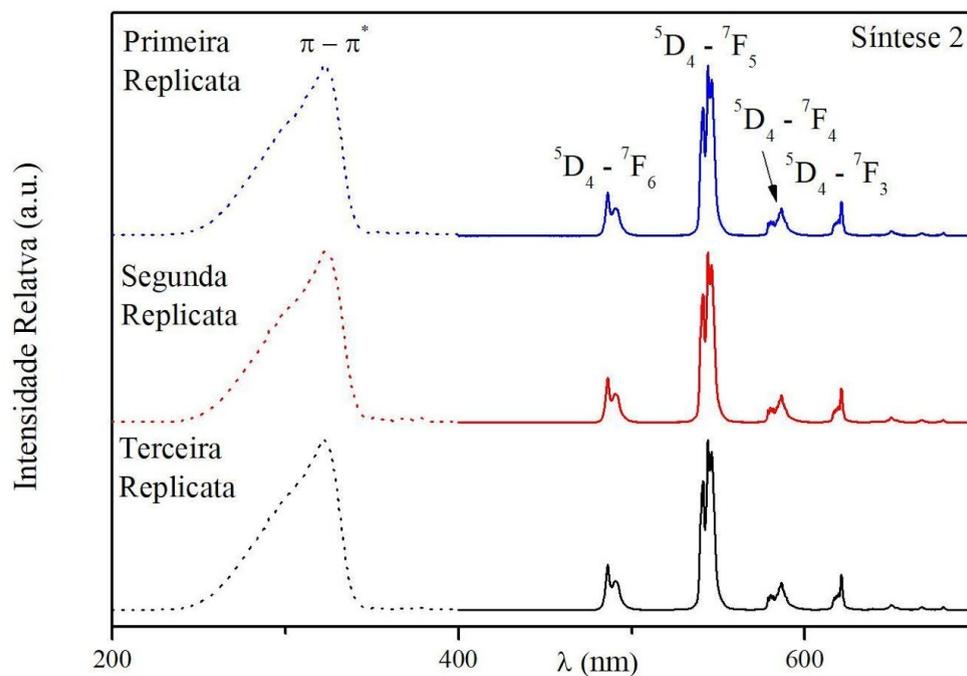
[32] LIU, K., JIA, G., ZHEING, Y., SONG, Y., YANG, M., HUANG, Y., ZHANG, L. YOU, H. *Room-temperature synthesis and luminescence properties of  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ -doped  $La(1,3,5-BTC)(H_2O)_6$ .* Inorg. Chem. Commun, 12, 1246–1249, 2009.

[33] LIU, Kai, YOU, Hongpeng, JIA, ZHENG, GuangYuhua, SONG, Yanhua YANG, Mei, HUANG, Yeju, ZHANG, Hongjie. *Coordination-Induced Formation of One-Dimensional Nanostructures of Europium Benzene-1,3,5-tricarboxylate and Its Solid-State Thermal Transformation.* Crystal Growth & Design, 9, 8, 2009.

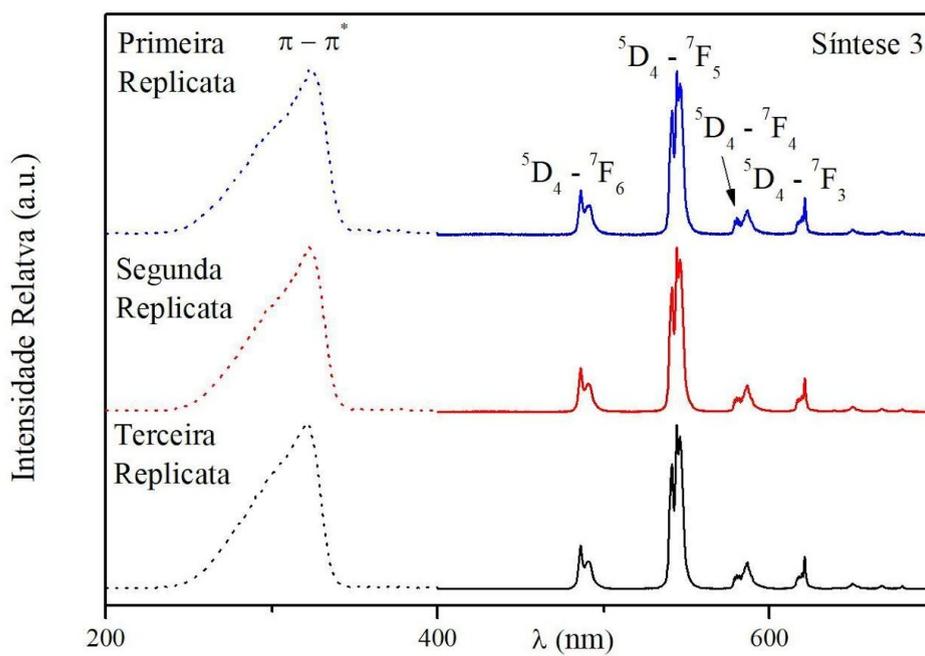
## APÊNDICE



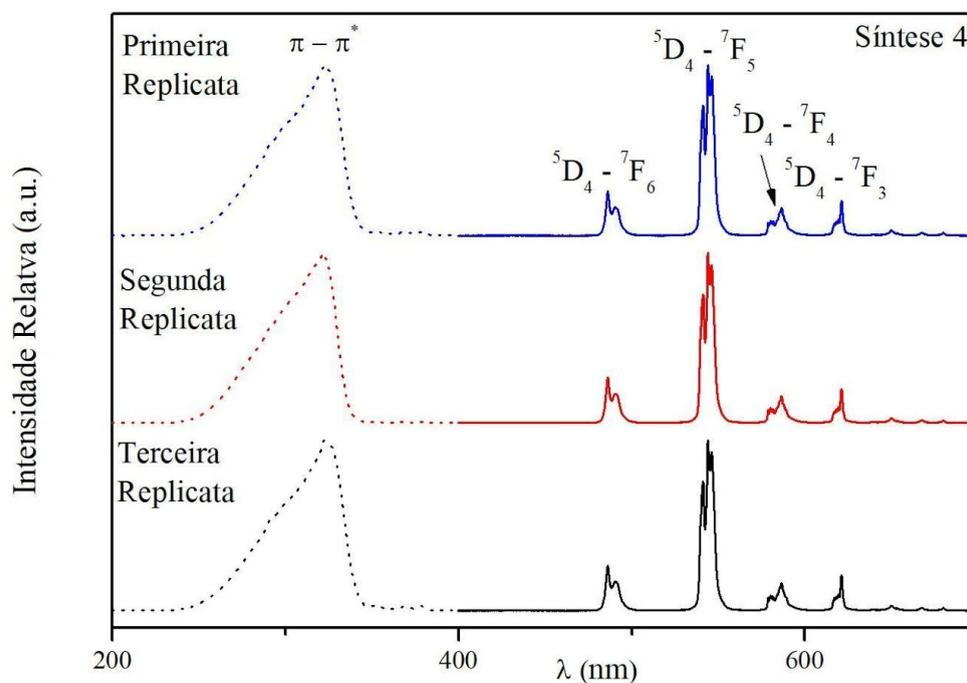
**Figura S1.** Difratoograma de raios-X dos ligantes Na<sub>2</sub>BDC e H<sub>3</sub>BTC.



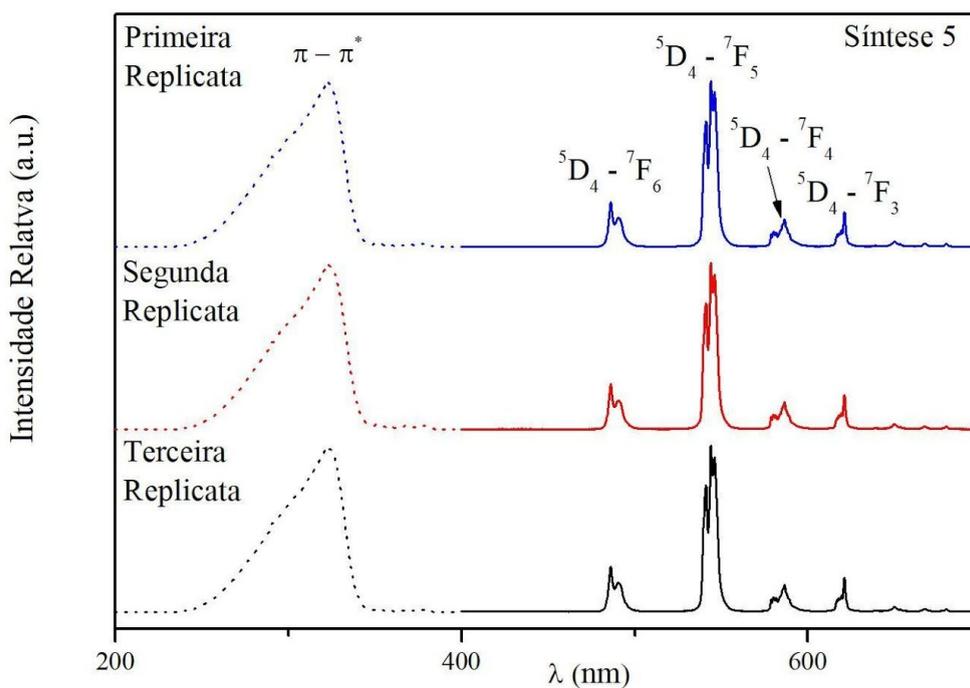
**Figura S2.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 2.



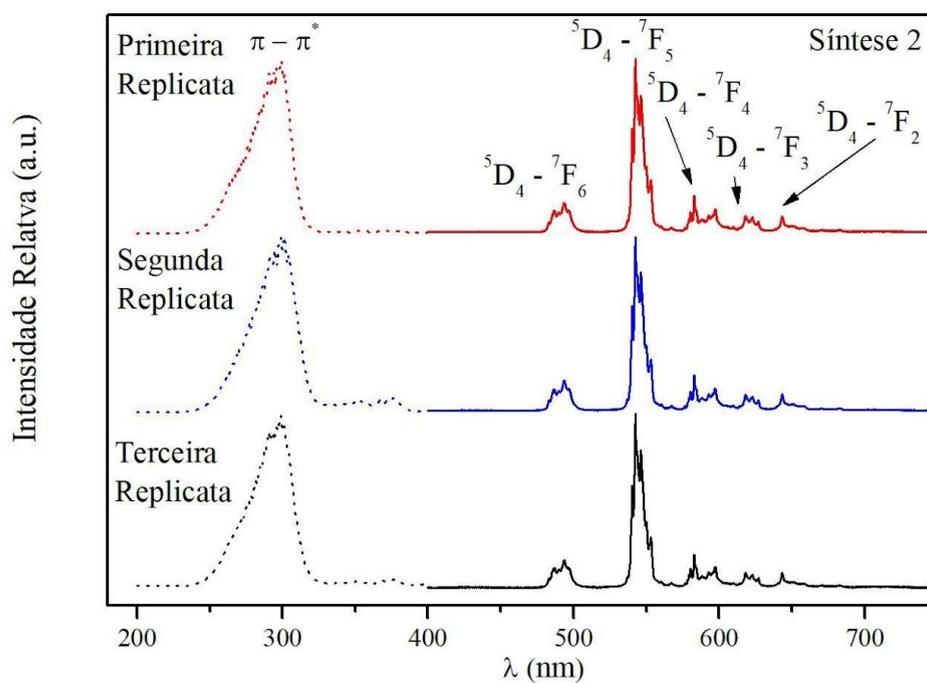
**Figura S3.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 3.



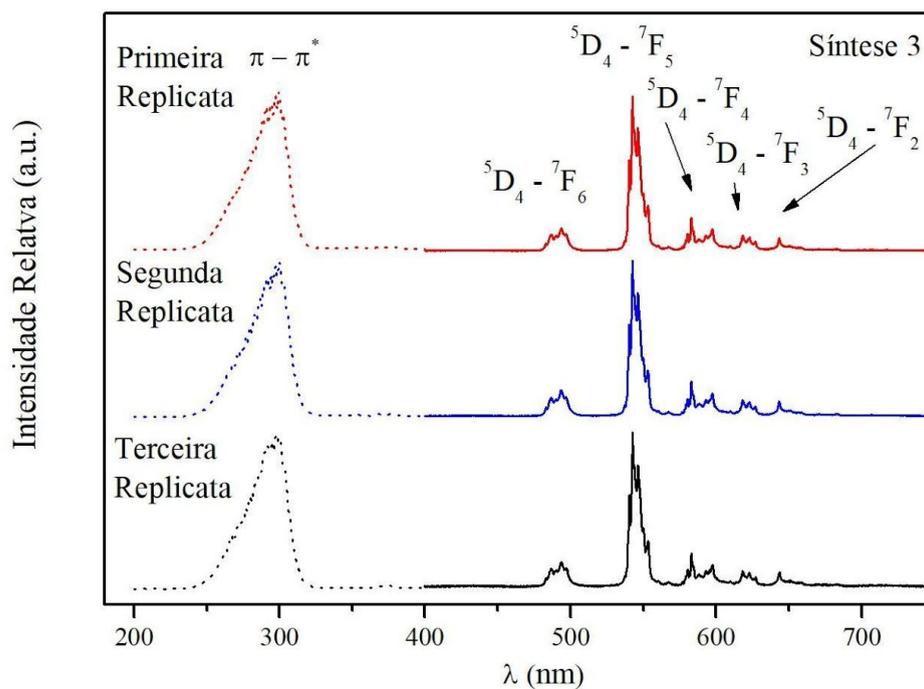
**Figura S4.** Espectros de excitação (⋯) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 4.



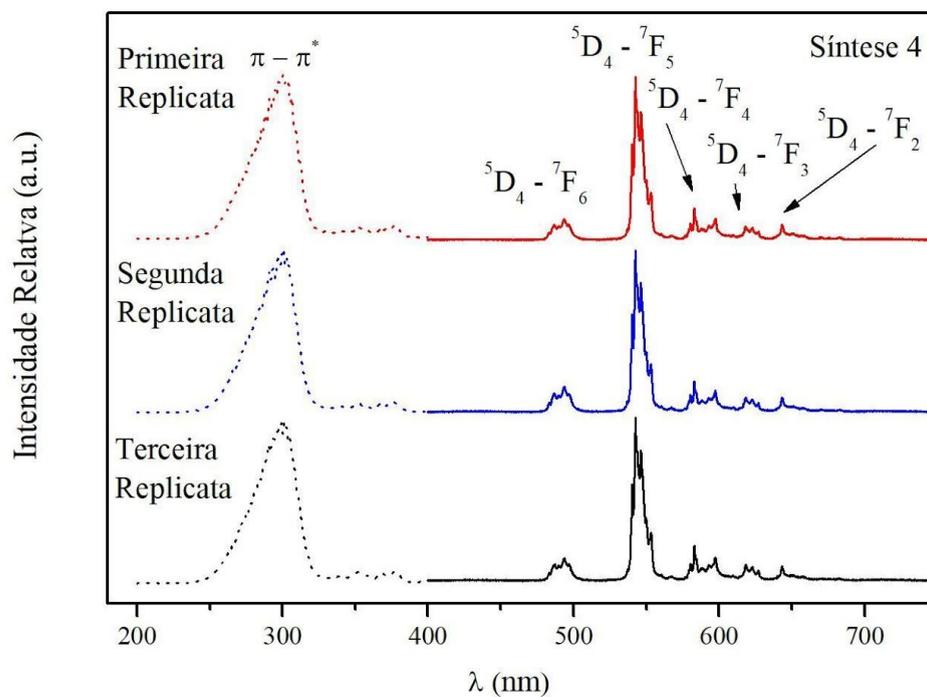
**Figura S5.** Espectros de excitação (⋯) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , síntese 5.



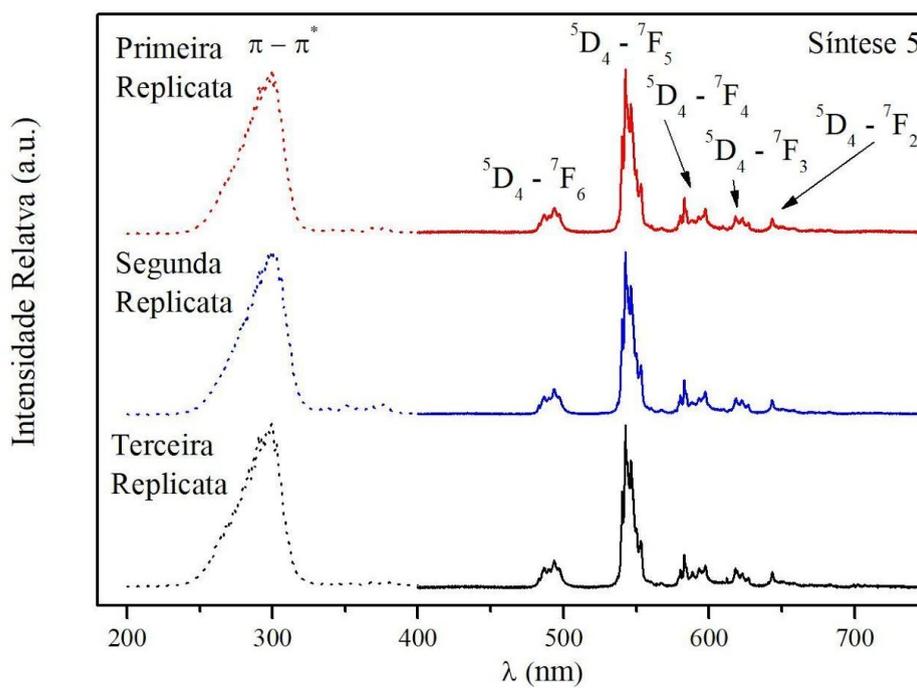
**Figura S6.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 2.



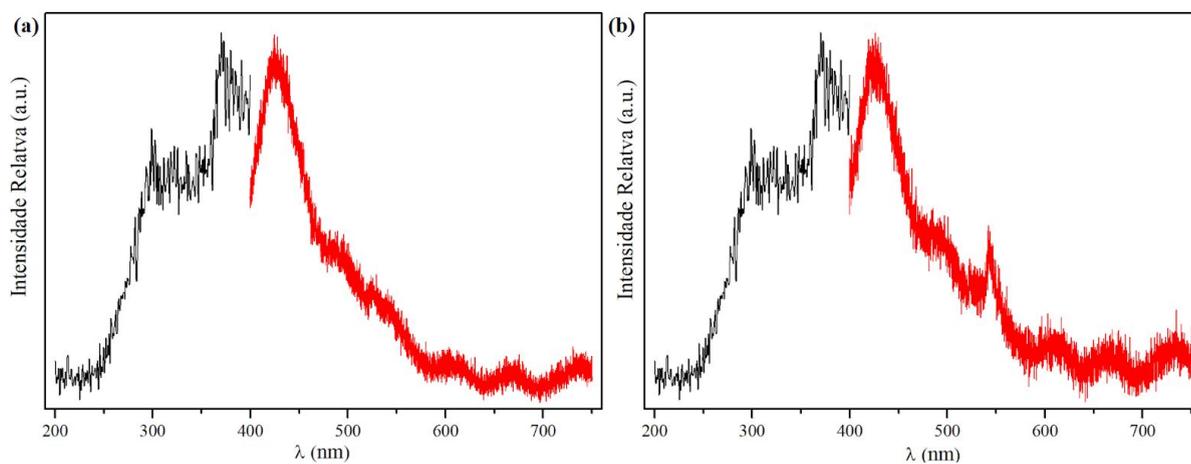
**Figura S7.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 3.



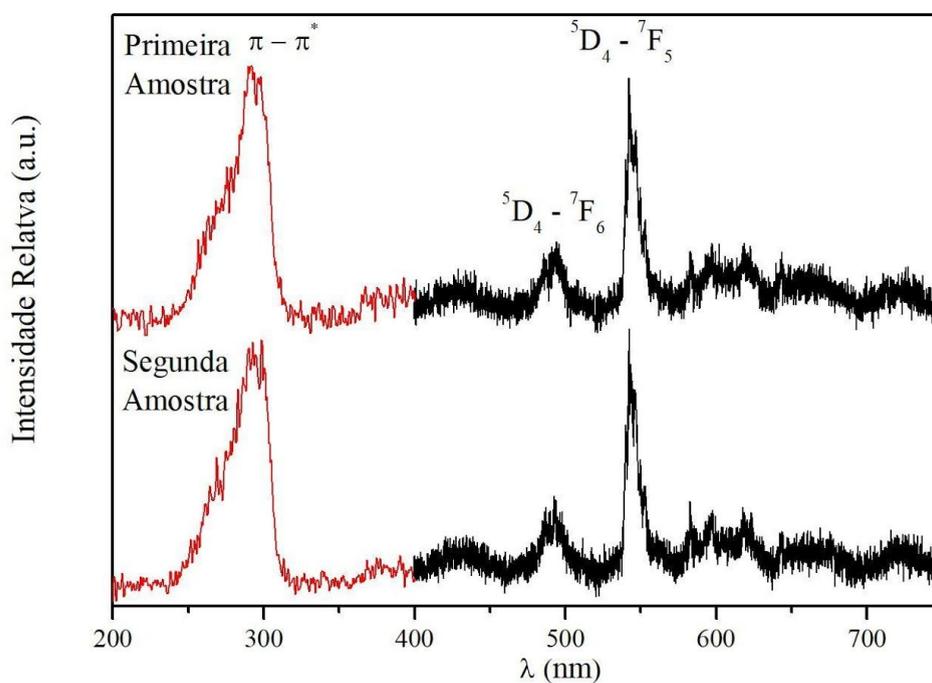
**Figura S8.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 4.



**Figura S9.** Espectros de excitação (···) e emissão (—) do complexo  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 5.



**Figura S10.** Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da folha vegetal, obtidos com as condições de análise utilizada no (a) marcador contendo BDC e (b) BTC.



**Figura S11.** Espectros de excitação (vermelho) e emissão (preto) da tinta vermelha contendo a MOF  $[\text{Tb}(\text{BTC})]_n$ , síntese 1, na folha vegetal.