



Complexo Luminescente de Térbio Aplicado à sistemas de Anti falsificação de Superfícies Luminescent of Terbium Complex Applied to Anti Surface Counterfeiting Systems

Janilson Alves Ferreira¹

Edielen França dos Santos²

Angela Maria de Menezes Santos³

Resumo: Os meios de falsificação de superfícies de papel decrescem com a eficiência dos agentes reveladores de lisura empregados. Sistemas luminescentes despontam na atuação de anti falsificação pela dificuldade de se manipular o grau de luminescência usado na superfície e a possibilidade de serem conferidos imediatamente sob forte luz solar ou ultravioleta. O térbio trivalente foi utilizado coordenado por dois sistemas orgânicos, onde o primeiro atuou como agente cromóforo (zwitterion-Z) e o segundo atuaram com agente aderente do sistema às superfícies de papel (ácido tereftálico-BDC). O sistema luminescente foi devidamente caracterizado tanto para elucidação da estrutura obtida por técnicas de FTIR, RMN e TGA, quanto para averiguar sua capacidade luminescente. Os resultados apontam para um eficiente composto, capaz de revelar por meio da emissão de luz verde a veracidade na superfície de documentos de papel.

Palavras-chave: Luminescência; Anti falsificação; Térbio; Ácido tereftálico.

Abstract: The means for falsifying paper surfaces decreases with the efficiency of the flattening agents employed. Luminescent systems emerge in the performance of anti-forgery because of the difficulty of manipulating the degree of luminescence used on the surface and the possibility of being checked immediately under strong sunlight or ultraviolet light. The trivalent terbium was used coordinated by two organic systems, where the former acted as a chromophore agent (zwitterion-Z) and the second worked with system adherent agent to paper surfaces (BDC). The luminescent system was suitably characterized for both elucidation of the structure obtained by FTIR, NMR and TGA techniques, as well as to ascertain its

¹ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

² UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

³ UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

luminescent capacity. The results point to an efficient composite, capable of revealing through the emission of green light the veracity on the surface of paper documents.

Keywords: Luminescence; Anti-forgery; Terbium; Terephthalic acid.

1. Introdução

Sistemas que comprovem a autenticidade de documentos e moedas vivem em constante aprimoramento, buscando sempre a facilitação de impressão deste sobre a superfície desejada, a difícil extração do mesmo e a imediata constatação da lisura por meio do identificador utilizado (Cui *et al.*, 2011). A luminescência através de complexos a base de lantanídeos, como agente revelador de documentos legítimos apresenta diversas vantagens, por ser um meio onde a identificação pode ser obtida, tanto pelo estímulo de radiação ultravioleta, quanto pela submissão do documento à radiação solar (Stock; Biswas, 2011).

É conhecida a eficiente transferência de energia dos ligantes orgânicos, atuantes como agentes cromóforos, para os íons lantanídeos, quando se objetiva o aumento da luminescência destes íons (Khan e Jhung, 2015). O íon térbio trivalente, juntamente com o európio, despontam nas aplicações luminescentes pela fácil interpretação espectroscópicas dos complexos contendo estes metais (Kumar e Kulandainathan, 2013). Os tipos de ligantes orgânicos para complexar íons lantanídeos podem se apresentar em várias composições e estruturas, a depender da aplicação requerida e do efeito provocado por estes (Khan e Jhung, 2015). A literatura tem reportado o crescente uso de líquidos iônicos como sensibilizadores de elementos terra-rara, devido à sua baixa toxicidade, fácil obtenção e boa trabalhabilidade, além de promover com eficiência o efeito antena (retro transferência de energia absorvida na forma de radiação ultravioleta e emissão na região do visível) (Stock e Biswas, 2011).

Outro agente orgânico utilizado como componente na obtenção de materiais híbridos é o ácido tereftálico (BDC). Características como baixo custo, transparência e adesão a substratos quando em solução, fazem deste material, excelente para aplicá-lo em estruturas que atuem como marcadores de superfície (Cui *et al.*, 2011). Uma outra característica importante do BDC é a sua baixa solubilidade em água (Alavi e Morsali, 2013), tornando materiais co-atuantes com este componente, resistente à umidade atmosférica e agente preventivo da supressão da luminescência quando presente em redes também compostas por lantanídeos (Marques *et al.*, 2016).

Este trabalho tem como objetivo propor um material luminescente de baixo custo e fácil obtenção, quando comparado àqueles disponíveis hoje no mercado, principalmente à base de hackmanita (Alavi e Morsali, 2013) ou aluminato de cálcio (Shi *et al.*, 2014), atuantes como sistemas de prevenção a falsificação de superfícies.

2. Materiais e Métodos

Materiais

Nitrato de térbio ($TbNO_3)_3$; Ácido Tereftálico-BDC (99%); Zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-)butano-1-sulfonato; Dimetilsulfóxido (DMSO); Metanol (99%).

Métodos

Os materiais de partida, líquido iônico, ácido tereftálico e nitrato de térbio, foram utilizados nas proporções molares de 1:3:3, respectivamente. Inicialmente, foi preparada uma solução constituída de BDC e 2 mL de DMSO, misturados sob agitação magnética em temperatura ambiente e mantido por 30 minutos. À parte, foi preparada uma outra mistura composta pelo líquido iônico e o sal de térbio, em condições de tempo e temperatura iguais à anteriormente descrita. Decorrido o tempo de agitação de ambas as misturas, as mesmas formaram uma única solução, utilizando então 10 mL de metanol como solvente, ao passo que a nova mistura foi submetida a agitação magnética, a 25 °C por um período de 24 horas. É importante destacar que, tanto o líquido iônico utilizado e o sal de térbio, foram sintetizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Terras Raras da Universidade Federal de Pernambuco (BSTR-UFPE). A figura 1 apresenta de forma sucinta o processo metodológico que engloba esta pesquisa.

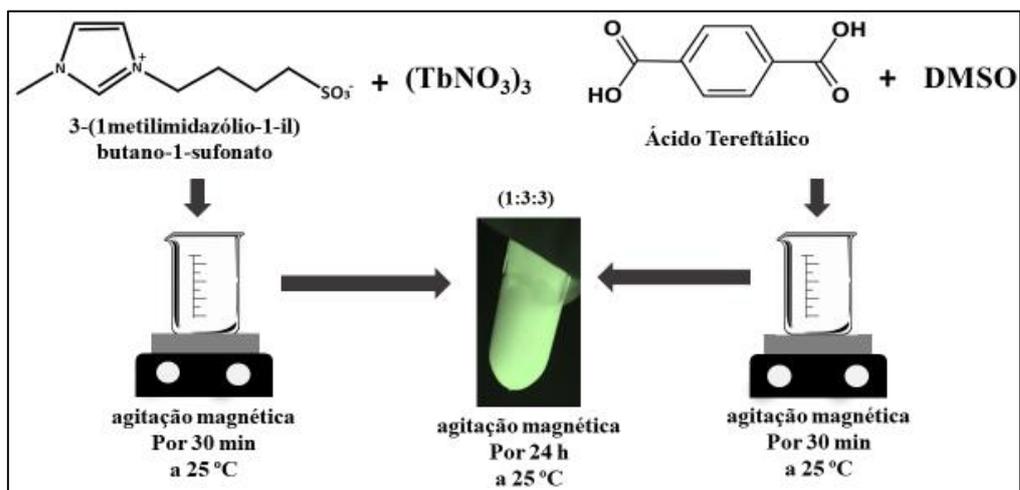


Figura 1: Processo de síntese do marcador luminescente a base de térbio trivalente.

Caracterização

Foi realizada a análise elementar dos elementos C, N, H e S (experimental e teórico) do material obtido. A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com

Transformada de Fourier (FTIR), foram investigados os modos vibracionais presentes no composto, utilizando um equipamento Perkin-Elmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR. Ainda na caracterização química e estrutural, foi realizada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em equipamento VARIAN modelo Unity Plus 300 e 400 MHz, utilizando água deuterada como solvente. Através da Análise Termogravimétrica (TGA) foi feito o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura, promovido um aumento térmico de 30 a 900 °C, a uma taxa de 5 °C/min, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min. A Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos num equipamento da marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452^a. Foi analisada na faixa espectral de 200-800 nm, à 25 °C, com tempo de integração para a medida dos espectros de 1 s e resolução de 2 nm. As amostras foram dissolvidas em metanol, numa concentração de 10 mg/mL. Foi realizada a Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo em equipamento Fluorolog Horiba jobin Yvon Spectrometer de excitação dupla e emissão única, acoplada a uma fotomultiplicadora Hamatsu, com fonte de excitação através de lâmpada de Xenônio de 450W. As fendas utilizadas foram de 3 nm para a excitação e 1 nm para a emissão. A análise de fotoluminescência foi realizada no Núcleo de Técnicas Espectroscópicas (NTE) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3. Resultados e discussão

Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho, na figura 2, para comparar os espectros vibracionais dos ligantes e do complexo luminescente. Estes são caracterizados pela banda de absorção em torno de 3089 cm^{-1} , referente às ligações C-H do anel imidazólio presente na estrutura do zwitterion (Peppel e Köckerling, 2011) e pela diminuição deste pico no composto Tb-BDC-Z. A região entre 750-500 cm^{-1} mostra um alargamento originário da ligação C-N do anel imidazólio, sugerindo uma contribuição para a coordenação do íon térbio (Ramos *et al.*, 2015). É possível observar as bandas de vibração assimétricas entre 1024 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} (S=O), bem como vibrações simétricas em torno de 1300 cm^{-1} (S-O). As bandas de vibração simétrica foram sutilmente deslocadas para regiões de menores energias nos sistemas luminescentes, em relação ao espectro do zwitterion, sugerindo a

coordenação do térbio pelo terminal sulfonato, como reportado anteriormente (Ramos *et al.*, 2015).

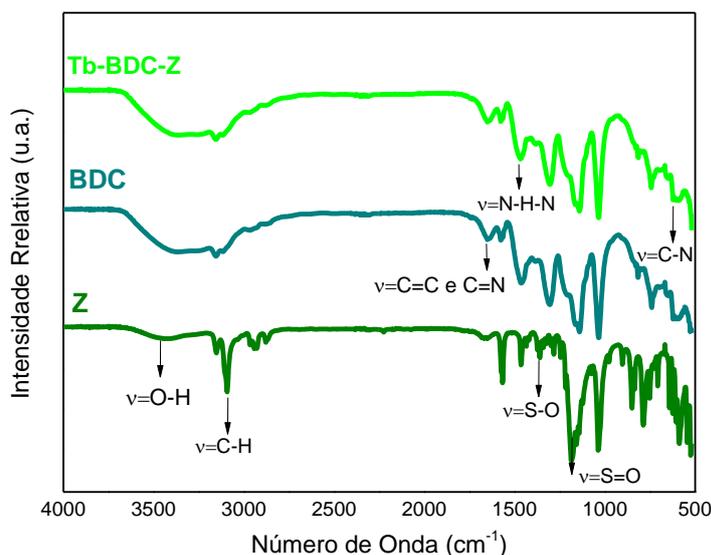


Figura 2: Espectroscopia de Infravermelho dos sistemas Z, BDC e Tb-Z-BDC.

O estiramento observado em 1468 cm^{-1} está associado à ligação H-C-H e a frequência vibracional em 1567 cm^{-1} é característica das ligações C=C e C=N, ambas presentes na estrutura do zwitteríon e preservadas na estrutura do complexo lantanídico, porém, essas bandas aparecem alargadas no material luminescente, o que indica uma interação do anel imidazólio na presença do térbio (LI, 2011).

A banda associada ao alargamento em 3500 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo O-H das moléculas de água que coordenam o complexo, e indicando que este estiramento permite um aumento na hidrofiliidade do composto à base de térbio em relação ao zwitteríon (Jung, Shinkai E Shimizu, 2002).

Ressonância Magnética Nuclear – RMN

O espectro de RMN para o composto Tb-Z apresenta os picos relacionados à estrutura do ligante, com deslocamentos $\delta = 8,303\text{ ppm}$ (s, 2H; C1); $8,131$ (d, 1H; C2); $8,147$ (d, 2H; C3); $5,654$ (d, 5H; C5); $5,658$ (s, 3H; C4); $3,735$ (s, 3H, C8); $2,713$ (s, 5H; C6); e $2,500$ (s, 5H, C7), mostrado na figura 3.

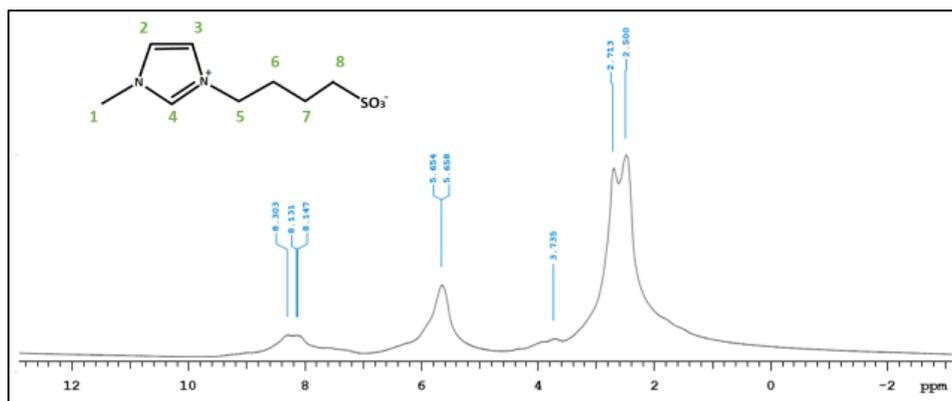


Figura 3: Espectro de ^1H do sistema Tb-Z.

Os picos presentes no espectro traduzem pontualmente a presença dos prótons e dos carbonos propostos pela molécula, mostrando assim, que o líquido iônico utilizado apresenta elevada pureza e corrobora com os resultados dispostos na literatura para o sistema em questão (LI, 2011); (Peppel E Köckerling, 2011).

Análise Termogravimétrica – TGA

A termogravimetria foi empregada para averiguação das perdas de massa bem como das temperaturas de degradação dos ligantes e do complexo de térbio. O termograma de todos os compostos é exposto na figura 4. Na curva termogravimétrica do zwitteríon (Z), é possível estimar dois eventos térmicos, onde o primeiro corresponde a degradação da cadeia butílica, equivalente a 69 % da massa total e observada em aproximadamente 296 °C. O segundo evento está relacionado à sublimação da estrutura orgânica (grupo metil e anel imidazólio), correspondente a 31 % da massa total, em aproximadamente 388 °C.

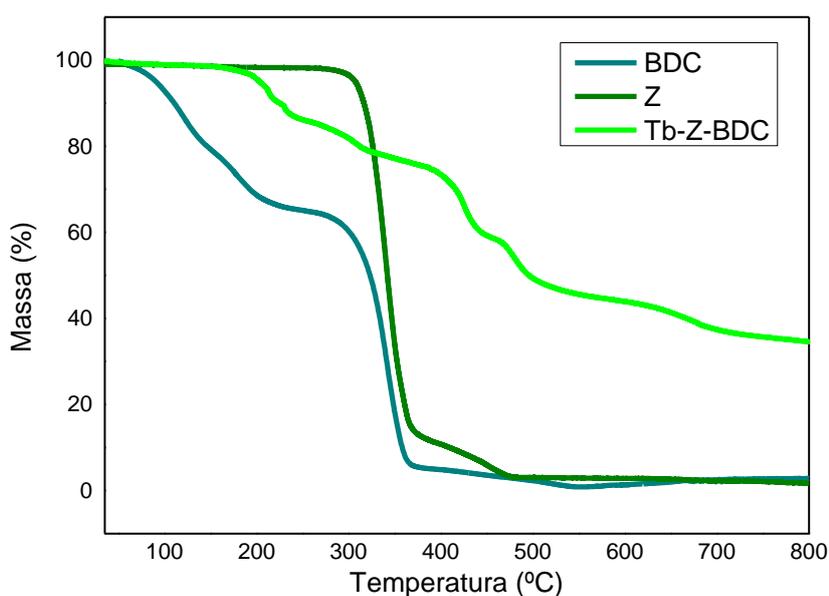


Figura 4: Termograma dos sistemas Z, BDC e Tb-Z-BDC.

A curva referente à perda de massa do ácido tereftálico (BDC), apresenta três eventos térmicos. O primeiro, em aproximadamente 100 °C, é relacionado à perda da umidade presente no composto. As perdas de massa observada em 281 °C e 490°C são atribuídas, respectivamente à degradação das carbonilas e ao anel aromático.

O sistema luminescente Tb-Z-BDC, em sua curva de perda de massa, apresenta faixas de degradação relacionadas àquelas presentes nos ligantes que coordenam o íon térbio, deslocadas para maiores temperaturas. Tal efeito, sugere além da coordenação dos ligantes empregados, que estes provocaram efeitos na estabilidade de seus componentes quando na presença do térbio, permitindo um aumento da estabilidade térmica do material luminescente sintetizado, pois este passa a apresentar faixas de degradação fracionadas e bem definidas.

Absorção na Região do Ultravioleta-Visível - UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta dos ligantes e do complexo são mostrados na figura 5. As bandas de absorção do zwitteríon centralizadas em 288 nm (correspondente ao anel imidazólio) e 256 nm do BDC, correspondem às transições $\pi; n \rightarrow \pi^*$, indicando a formação de ligações de hidrogênio a partir do anel imidazólio (LIU, 2011). A segunda banda do ligante consegue ser observada levemente deslocadas para maiores comprimentos de onda no complexo de Tb^{3+} . O deslocamento dessas bandas é um indicativo da coordenação do zwitteríon ao íon Ln^{3+} (Guillet *et al.*, 2004).

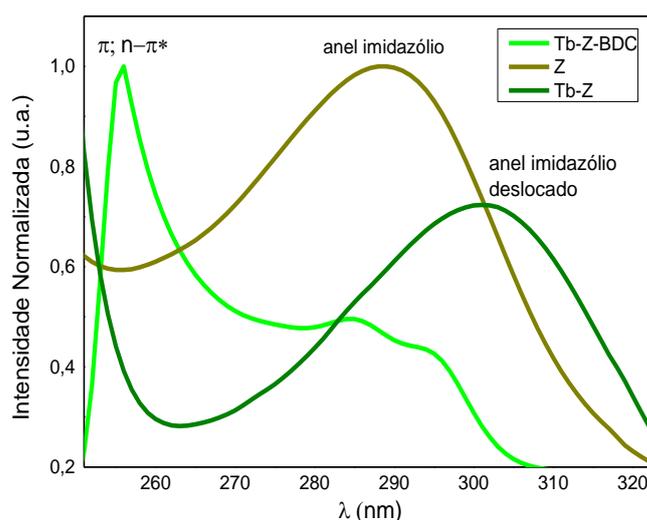


Figura 5: Espectro de UV-Vis dos sistemas Z, BDC e Tb-Z-BDC.

Espectroscopia de Fotoluminescência

A figura 6 apresenta os espectros de excitação ($\lambda_{em} = 542$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 370$ nm) para o sistema Tb-Z. A excitação, mostrada em linha preta apresenta linhas na região de 300 nm a 525 nm que estão relacionados com as transições intraconfiguracionais $f-f$ para o íon Tb^{3+} . O espectro de emissão, em linha verde contém as transições típicas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6, onde a transição mais intensa e mais significativa para a emissão verde corresponde a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$.

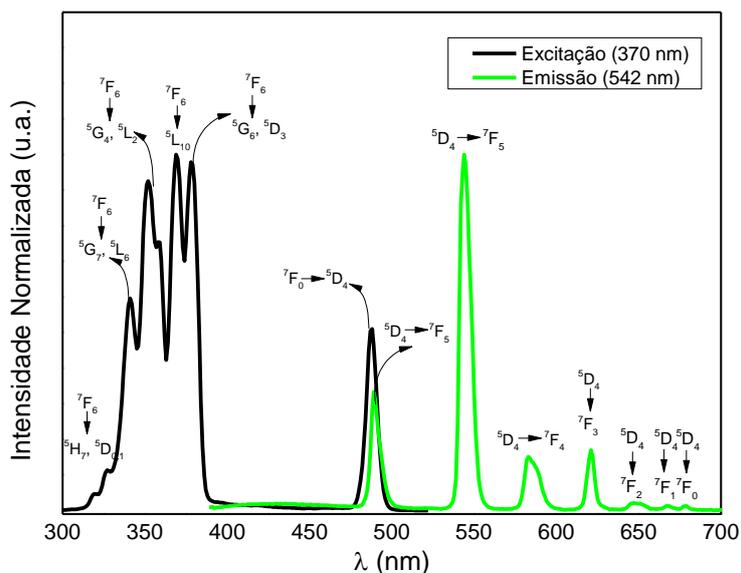


Figura 6: Espectro de fotoluminescência do sistema Tb-Z-BDC.

O tempo de vida analisado para o estado emissor 5D_4 foi determinado pela curva de decaimento exponencial. O resultado é apresentado na figura 7. A análise foi realizada à temperatura ambiente e foi utilizado o comprimento de onda de 370 nm para excitar a amostra. A curva mostra o ajuste monoexponencial para a medida, indicando apenas um sítio de simetria, com tempo de vida igual a 0,56 ms (Ramos *et al.*, 2015).

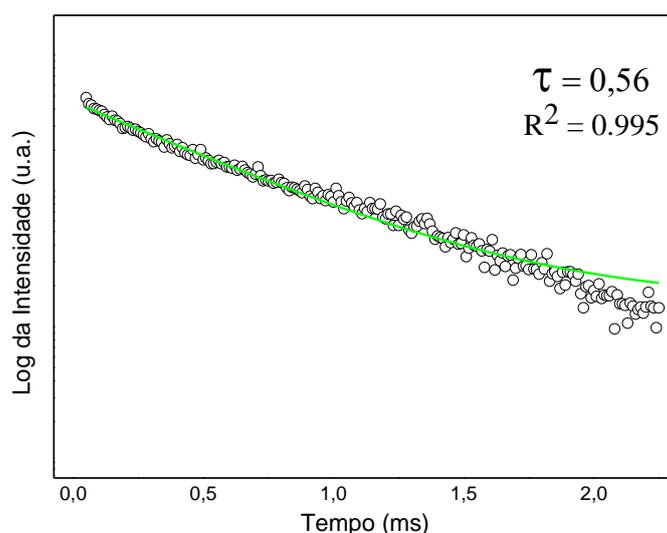


Figura 7: Tempo de vida para o sistema luminescente Tb-Z-BDC.

A figura 8 mostra o sistema luminescente à base de térbio, representado pelo logotipo do Núcleo de Técnicas Espectroscópicas (NTE) da UFPE, após a impressão sobre a superfície de papel ofício, perante radiação solar, e perante radiação ultravioleta. A luminescência visível comprova o potencial do marcador luminescente anti falsificação sintetizado.

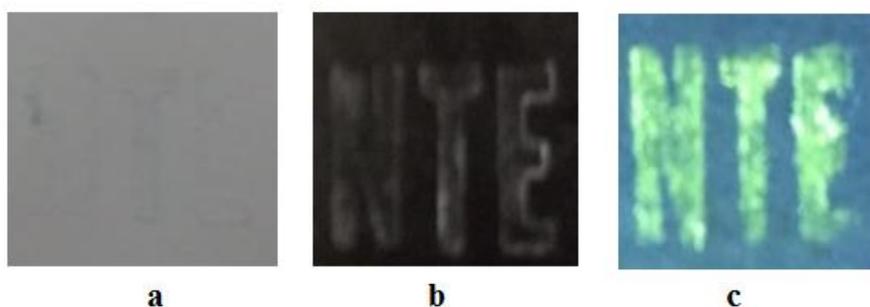


Figura 8: Marcador luminescente anti falsificação. (a) sob luz solar. (b) em câmara de luz fosforescente. (c) sob radiação ultravioleta.

4. Conclusão

- A rota de obtenção de complexo luminescente à base de térbio, BDC e zwitterión se mostrou eficiente quando sintetizada em temperatura ambiente.
- O FTIR apresentou variações nos grupos vibracionais do Tb-Z-BDC, quando comparados às bandas dos ligantes Z e BDC, apontando a coordenação do íon térbio pelos ligantes.

- O RMN apresentou picos correspondentes a estrutura do zwitteríon, enfatizando a estrutura proposta para este ligante e possibilitando analisar a preservação de tal estrutura quando complexado ao íon térbio.
- Os espectros de UV-Vis dos ligantes BDC e Z mostraram bandas centradas em comprimentos de onda superiores ao do sistema Tb-Z-BDC, identificando a faixa de absorção do material luminescente, ocorrida na faixa do ultravioleta e necessitando de energia de absorção superior à dos ligantes Z e BDC.
- A fotoluminescência apresentou as transições características ao íon térbio e tempo de vida igual a 0,51 ms. Podendo ser comprovada sua emissão na região do visível após sua impressão em superfície de papel, com eficiente aderência. Tornando este sistema promissor para uso de marcadores atuantes no combate à falsificação de documentos.

5. Referências

ALAVI, Mohammad Amin; MORSALI, Ali. Ultrasound assisted synthesis of {[Cu₂ (BDC) 2 (dabco)]. 2DMF. 2H₂O} nanostructures in the presence of modulator; new precursor to prepare nano copper oxides. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 674-680, 2014.

CUI, Yuanjing; LI, Ziang; LAO, Litzen; DORE, Suzilave . Luminescent functional metal–organic frameworks. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126-1162, 2011.

GUILLET, E., IMBERT, D., SCOPELLITI, R. & BÜNZLI, J.-C. G. Tuning the Emission Color of Europium-Containing Ionic Liquid-Crystalline Phases. **Chem. Mater.** **16**, 4063–4070 (2004).

JUNG, Jong Hwa; SHINKAI, Seiji; SHIMIZU, Toshimi. Spectral Characterization of Self- Assemblies of Aldopyranoside Amphiphilic Gelators: What is the Essential Structural Difference Between Simple Amphiphiles and Bolaamphiphiles?. **Chemistry-A European Journal**, v. 8, n. 12, p. 2684-2690, 2002.

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

KUMAR, R. Senthil; KUMAR, S. Senthil; KULANDAINATHAN, M. Anbu. Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃ (BTC) 2-MOF and its catalytic application to chemical reduction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 57-64, 2013.

LI, Hua; ZHEN, Luhy; PEN, Loren; KHAG, Louis. Preparation of Novel Ionic Liquids and Their Applications in Brominating Reaction. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 55, n. 4, p. 685-690, 2011.

LIU, Xiaogang, KHEN, Lindua; MOA, Faust; LEEN, Lew. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 727-737, 2011.

MARQUES, Lippy F; MEG, Phyllip; SIEN, Linda; DEVERIN, Auen. Construction of a series of rare earth metal-organic frameworks supported by thiophenedicarboxylate linker: Synthesis, characterization, crystal structures and near-infrared/visible luminescence. **Inorganica Chimica Acta**, v. 451, p. 41-51, 2016.

PEPPEL, Tim; KÖCKERLING, Martin. Imidazolium- Based Zwitterionic Butane- 1- sulfonates: Synthesis and Properties of 4- (1- (2- Cyanoethyl) imidazolium) butane- 1- sulfonate and Crystal Structures of 4- (1- Alkylimidazolium) butane- 1- sulfonates (Alkyl= Methyl, Ethyl, Propyl). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 637, n. 7- 8, p. 870-874, 2011.

RAMOS, Talita Jordanna; ALVES JR, Severino; CASSOL, Tânia. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 41, p. 10934-10942, 2015.

SHI, Fa-Nian; LEW, Sam; LING, Shiang; LAW, Leen. Structure, topology, gas adsorption and photoluminescence of multifunctional porous RE³⁺-furan-2, 5-dicarboxylate metal organic frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 188, p. 172-181, 2014.

STOCK, Norbert; BISWAS, Shyam. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 933-969, 2011.