

CAPÍTULO 14

SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DA MOF $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ EM NANOESCALA PASSIVADA COM POLIVINILPIRROLIDONA PARA APLICAÇÃO COMO TINTA FLUORESCENTE ANTIFALSIFICAÇÃO E EM REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES



<https://doi.org/10.22533/at.ed.3611125040414>

Data de aceite: 07/01/2026

Islaine Elí Lima Gomes

Instituto de Química e Biotecnologia,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil

Paula dos Santos Gama

Instituto de Química e Biotecnologia,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil

Lívia Elias da Silva

Instituto de Química e Biotecnologia,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil

Orlando Lucas de Lima Calado

Instituto de Química e Biotecnologia,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil

Rodrigo da Silva Viana

Instituto de Ciências Farmacêuticas,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil.

Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

Instituto de Química e Biotecnologia,
Universidade Federal de Alagoas. Maceió,
Alagoas, Brasil.

RESUMO: Estruturas Metal-Organic Frameworks (MOFs) baseadas em lantanídeos têm se destacado por suas propriedades ópticas ajustáveis e elevada estabilidade, sendo promissoras para aplicações em segurança e química forense. Neste trabalho, a MOF $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ em nanoescala, passivada com polivinilpirrolidona ($\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$), foi sintetizada por cristalização sonoquímica em condições brandas, utilizando uma rota simples, rápida e de baixo custo. A estrutura e a pureza cristalina do material foram confirmadas por difração de raios X, revelando caráter isoreticular em relação a sistemas análogos reportados na literatura. As análises de FTIR evidenciaram a coordenação do ligante BDC²⁻ ao íon Eu³⁺, enquanto os estudos termogravimétricos demonstraram estabilidade térmica compatível com MOFs de európio previamente descritas. A microscopia eletrônica de varredura revelou morfologia homogênea e nanoestruturada. As propriedades fotoluminescentes mostraram emissão intensa no vermelho, com transições características do Eu³⁺ e ambiente químico sem centro de inversão, em concordância com dados cristalográficos. O material apresentou

excelente desempenho como tinta fluorescente antifalsificação, funcionando em diferentes substratos, como papel couché, vergê branco, vergê opala, kraft, filme plástico transparente e de envelope amarelo. Além disso, foi útil como pó para revelação de impressões digitais latentes, permitindo a visualização clara de minúcias dermatoglíficas sob luz UV. Os resultados consolidam o potencial do EuBDC_{PVP} para aplicações em segurança e no contexto forense.

PALAVRAS-CHAVE: MOFs, európio, antifalsificação, papiloscopia.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE NANOSCALE MOF [EU₂(BDC)₃(H₂O)₄]N PASSIVATED WITH POLYVINYL PYRROLIDONE FOR APPLICATION AS AN ANTI-COUNTERFEITING FLUORESCENT INK AND IN THE DEVELOPMENT OF LATENT FINGERPRINTS.

ABSTRACT: Lanthanide-based metal-organic frameworks (MOFs) have shown notable optical properties and high stability, which make them suitable for security and forensic chemistry applications. In this work, the nanoscale MOF[Eu₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n, passivated with polyvinylpyrrolidone (PVP), was synthesized by sonochemical crystallization under mild conditions, using a simple, fast, and low-cost route. The structure and crystalline purity of the material were confirmed by X-ray diffraction, revealing an isoreticular structure in relation to analogous systems reported in the literature. FTIR analyses showed the coordination of the BDC²⁻ ligand to the Eu³⁺ ion, while thermogravimetric studies proved thermal stability compatible with previously described europium MOFs. The scanning electron microscopy displayed a homogeneous and nanostructured morphology. The photoluminescent properties showed intense red emission, with characteristic transitions of Eu³⁺ and a chemical environment without an inversion center, in accordance with crystallographic data. The material exhibited excellent behavior as an anti-counterfeiting fluorescent ink, proving effective on different substrates, such as coated paper, white laid paper, opal laid paper, kraft paper, transparent plastic film, and yellow envelope paper. Furthermore, it proved useful as a powder for developing latent fingerprints, allowing clear visualization of dermatographic minutiae under UV light. The results consolidate the potential of the EuBDC_{PVP} for security and forensic applications.

KEYWORDS: MOFs, europium, anti-counterfeiting, fingerprinting.

INTRODUÇÃO

As estruturas metal-orgânicas (Metal–Organic Frameworks, MOFs) têm atraído crescente interesse devido à sua elevada área superficial, diversidade estrutural e propriedades físico-químicas ajustáveis, o que as torna promissoras para aplicações em áreas como catálise, sensores, armazenamento de gases e dispositivos ópticos (Li *et al.*, 2024). Entre os ligantes orgânicos amplamente empregados na síntese dessas estruturas destaca-se o tereftalato de sódio (NaBDC), cuja geometria rígida e grupos carboxilato favorecem a formação de redes cristalinas bem definidas quando coordenados a íons metálicos, como os lantanídeos (Wu, Bo e Guo, 2024).

O európio, em particular, é amplamente explorado devido à sua emissão intensa no vermelho, abrangendo praticamente toda a região visível do espectro (Woo *et al.*, 2025).

Essa propriedade permite seu uso em sensores, catalisadores, marcadores de resíduos de tiro e materiais imprimíveis, além de aplicações na química forense, como tintas fluorescentes e pós para revelação de impressões digitais latentes (Wiwasuku *et al.*, 2023).

A síntese de MOFs em escala nanométrica (nanoMOFs) potencializa ainda mais suas propriedades (Huang *et al.*, 2023), mantendo alta área de superfície e diversidade estrutural, enquanto proporciona cinéticas mais rápidas de adsorção/dessorção e maior acessibilidade aos centros ativos internos (Cai *et al.*, 2020). Essas características ampliam significativamente as possibilidades de aplicação em áreas diversas.

A polivinilpirrolidona (PVP) tem sido amplamente investigada como agente passivante em materiais híbridos devido à sua elevada compatibilidade química, boa solubilidade em diferentes solventes e à presença de grupos carbonila e amida em sua estrutura (Benmore *et al.*, 2023), capazes de interagir com os centros metálicos e com a superfície das MOFs (Rojamany, Prakash e Ismail, 2025). A passivação com PVP pode contribuir significativamente para a melhoria da estabilidade superficial, além de auxiliar no controle do crescimento cristalino e da morfologia das partículas, reduzindo defeitos superficiais e processos de agregação (Zhang *et al.*, 2021). Ademais, a formação de uma camada polimérica ao redor das MOFs favorece a preservação e, em alguns casos, a otimização das propriedades ópticas (Mergen e Arda, 2023).

Tais características, aliadas às propriedades estruturais e fotofísicas das MOFs de európio, tornam esses materiais altamente promissores para aplicações em forense e segurança. A elevada luminescência característica do íon Eu^{3+} , associada a bandas de emissão estreitas, altos rendimentos quânticos e longos tempos de vida do estado excitado, confere a essas MOFs assinaturas ópticas específicas e distinguíveis (Pavani *et al.*, 2025), dificultando significativamente sua reprodução por métodos convencionais. Além disso, a alta estabilidade térmica e química, bem como a possibilidade de modulação estrutural por meio da escolha de ligantes orgânicos e dopantes, como o PVP anteriormente mencionado, permitem o desenvolvimento de tintas antifalsificação com respostas ópticas personalizadas, detectáveis apenas sob radiação ultravioleta e com padrões espectrais únicos, contribuindo em casos de violação de documentos oficiais (Li *et al.*, 2024).

No contexto da revelação de impressões digitais latentes, essas MOFs atuam como agentes luminescentes eficientes devido à sua alta área superficial, porosidade ajustável e afinidade química com compostos orgânicos (Mishra e Mishra, 2025), como lipídios e aminoácidos presentes nas secreções das cristas papilares (Khare e Singla, 2022). Essas características favorecem a adsorção seletiva do material sobre as impressões, resultando em alto contraste, excelente resolução espacial e visualização eficaz em diferentes substratos, ampliando o potencial dessas estruturas como ferramentas avançadas para a análise forense (Talhari *et al.*, 2025).

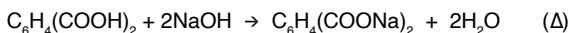
Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e ópticas da MOF $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ passivada com PVP

(EuBDC_{PVP}), por meio de técnicas de caracterização adequadas, visando compreender os efeitos do agente passivante sobre o desempenho do sistema, além de aplicar o material obtido como tinta fluorescente antifalsificação e como pó revelador de impressões digitais latentes.

EXPERIMENTAL

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

O ligante Na₂BDC foi sintetizado a partir da neutralização do ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC, 10 mmol) em solução aquosa (50 mL), utilizando hidróxido de sódio 2,0 mol·L⁻¹ na proporção molar 1:2 (ácido:base). A solução de NaOH foi adicionada lentamente sob agitação a 60 °C, seguida de aquecimento da mistura a 130 °C até redução do volume a aproximadamente um terço do inicial. A adição de etanol P.A. (10 mL) promoveu a precipitação do Na₂BDC, que foi isolado por centrifugação (5000 rpm, 3 min) e seco sob alto vácuo.



Síntese da EuBDC utilizando PVP como agente passivante

O composto Eu₂(BDC)₃(H₂O)₄ foi sintetizado a partir da mistura, em meio aquoso, de soluções de nitrato de európio (0,5 mmol, 30 mL), PVP (5 mmol, 20 mL) e Na₂BDC (0,5 mmol, 15 mL), o qual foi denominado de EuBDC_{PVP}. Inicialmente, as soluções de nitrato de európio e PVP foram combinadas sob agitação a temperatura e pressão ambiente, seguida da adição gradual da solução de Na₂BDC. Após a formação de uma suspensão leitosa, o sistema foi submetido à irradiação ultrassônica por 5 minutos e mantido em repouso por 1 hora. O precipitado formado foi então isolado por centrifugação (8000 rpm, 10 min), lavado três vezes com etanol P.A. para remoção de impurezas e excesso de agente passivante, e seco sob alto vácuo. A Figura 1 demonstra o esquema de síntese para obtenção do EuBDC_{PVP}.

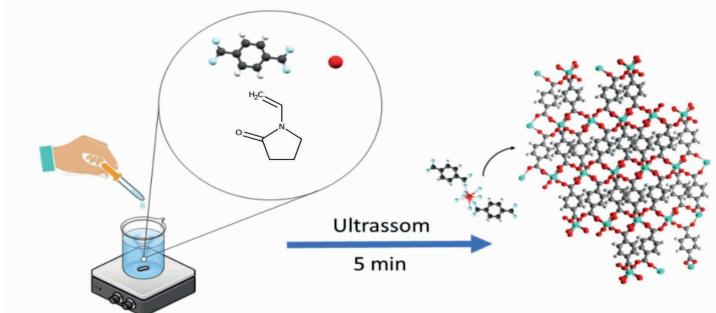


Figura 1: Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para a síntese da MOF EuBDC passivada com PVP (EuBDC_{PVP}).

Métodos de caracterização

Com o objetivo de investigar as propriedades estruturais da MOF EuBDC_{PVP} foram empregadas técnicas específicas de caracterização, incluindo Difração de Raios X (DRX), utilizando o equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação CuKa ($\lambda = 0,15406$ nm), voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA, filtro de Níquel e em uma faixa de 5 a 80°, e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR), utilizando o espetrômetro Nicolet iS05 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Estados Unidos). A morfologia do material foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento TESCAN modelo VEGA3 (Brno, República Checa), sob recobrimento de 20 nm ouro e tensão de aceleração de elétron igual a 15 kV. A estabilidade térmica e os principais eventos associados às perdas de massa do sistema polimérico foram avaliados por Análise Termogravimétrica (TGA), por meio do equipamento Shimadzu modelo TGA-50 na faixa de temperatura de ambiente a 25 – 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. Adicionalmente, as propriedades ópticas do material foram investigadas por espectroscopia de fotoluminescência, no espectrofluorímetro FluoroLog®-3 (HORIBA, Kyoto, Japão) equipado com lâmpada de xenônio (CW 450W) e uma fotomultiplicadora detectora (modelo R928P), a fim de avaliar os comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{em} = 614$ nm) e emissão ($\lambda_{ex} = 321$ nm) para identificação das principais transições eletrônicas.

Aplicação como tinta fluorescente

A fim de utilizar o material sintetizado como tinta antifalsificação invisível a olho nu, utilizou-se uma caneta do tipo esferográfica. A tinta foi preparada pela dispersão de 10 mg de EuBDC_{PVP} em 3 mL de água deionizada, sob agitação por 5 minutos, seguida de sonicação por igual período. Posteriormente, a dispersão foi transferida para o reservatório da caneta, previamente esvaziado e cuidadosamente limpo com etanol, de modo a eliminar quaisquer resíduos da tinta original.

Aplicação como revelador de impressões digitais latentes

As impressões digitais foram coletadas a partir do polegar de um doador previamente instruído a higienizar as mãos, friccionar o polegar na região da testa — buscando regiões com alto potencial de gordura/suor — e, em seguida, pressioná-lo suavemente sobre superfícies de vidro e papel alumínio. Posteriormente, o pó de EuBDC previamente macerado foi aplicado sobre as impressões, com a remoção do excesso realizada com auxílio de um pincel. As impressões reveladas foram registradas por meio de fotografias obtidas sob irradiação UV (254 nm), utilizando um smartphone.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratograma de Raios-X (XRD)

Com o objetivo de investigar a estrutura cristalográfica da MOF e eventuais modificações decorrentes da incorporação do agente estabilizante, empregou-se a técnica de difração de raios X (DRX). O material $\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$ apresentou estrutura isoreticular àquela descrita na literatura para o composto análogo $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]\text{In}$ (Reineke *et al.*, 1999), como evidenciado pela excelente concordância entre os picos de difração do difratograma experimental e o padrão simulado (Figura 2). Adicionalmente, a ausência de picos adicionais no difratograma indica a inexistência de impurezas cristalinas, tais como reagentes não reagidos ou fases secundárias. Esses resultados confirmam que o método de cristalização assistido por ultrassom foi eficaz na obtenção do composto polimérico cristalino $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]\text{In}$, com elevada pureza estrutural.

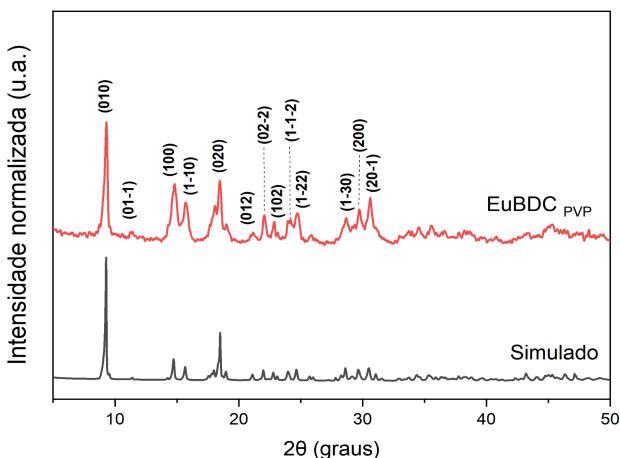


Figura 2: Difratograma de raios-x do $\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$ em comparação com o difratograma Simulado.

Além da análise qualitativa previamente discutida, a amostra foi submetida à avaliação dos valores de largura à meia altura dos picos de difração (FWHM), especificamente do plano cristalográfico (010), conforme apresentado na Figura 2. Essa análise teve como objetivo identificar tendências de alargamento ou estreitamento dos picos, as quais estão diretamente associadas a variações no tamanho médio dos cristalitos e ao grau de ordenamento cristalino do material. O tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado por meio da equação de Scherrer (Cullity; Stock, 2014), expressa a seguir:

$$D = 0.94 / \text{FWHM} \quad \text{Equação 1}$$

Onde

D: diâmetro médio do cristalito

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

θ : ângulo de difração

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética para o CuKa

Os valores de FWHM não apresentaram variações significativas entre as amostras. O pico correspondente ao plano (010) apresentou FWHM de 0,30°, centrado em $2\theta = 9,30^\circ$, resultando em um tamanho médio de cristalito D(010) de 27,76 nm ($\leq 10\%$), indicando que as alterações observadas são inconclusivas no que diz respeito à identificação de tendências consistentes de aumento ou diminuição do parâmetro D(010). Ainda que se reconheça que o tamanho de cristalito estimado pela equação de Scherrer não corresponde diretamente ao tamanho real da partícula, em razão das aproximações do modelo, o valor calculado de D(010) situou-se abaixo de 100 nm. Esse resultado motivou o aprofundamento das investigações relacionadas ao tamanho de partícula do material por meio de técnicas de caracterização complementares, a fim de obter uma descrição mais abrangente de suas características morfológicas e estruturais.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho obtidos exibem um conjunto de bandas características de MOFs nanoestruturadas, em concordância com os dados previamente reportados para o composto EuBDC na literatura (Calado *et al.*, 2022). O espectro FTIR do EuBDC_{PVP} (Figura 3) evidencia a presença de uma banda larga na região entre 3600 e 3000 cm⁻¹, atribuída ao modo de estiramento O–H das moléculas de água coordenadas, em plena concordância com a proposta estrutural do material. Adicionalmente, observam-se duas bandas intensas centradas em 1533 e 1402 cm⁻¹, correspondentes, respectivamente, aos modos de estiramento assimétrico (ν_{as} COO⁻) e simétrico (ν_s COO⁻) dos grupos carboxilato do ligante BDC²⁻, indicando sua coordenação ao íon Eu³⁺. Essa coordenação é corroborada pela comparação com o espectro do sal Na₂BDC, o qual apresenta bandas em 1544 e 1389 cm⁻¹ associadas aos mesmos modos vibracionais. O deslocamento dessas bandas após a complexação confirma a interação do ligante carboxilato com o centro metálico e a formação da MOF.

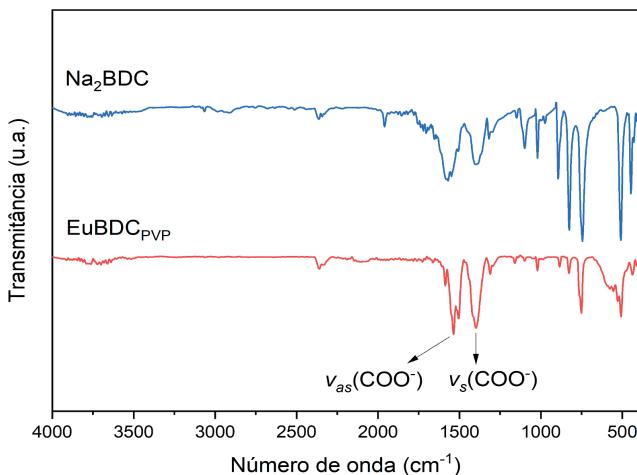


Figura 3: Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do sal Na_2BDC e $\text{EuBDC}_{\text{PVP}}$

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi conduzida com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das amostras sintetizadas, bem como identificar as etapas de perda de massa associadas à decomposição do agente estabilizante polivinilpirrolidona (PVP) e do ligante orgânico BDC^{2-} . As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre 30 e 900 °C. O termograma obtido (Figura 4) evidencia perfis de decomposição característicos, em boa concordância com dados previamente reportados na literatura para sistemas análogos (Calado, 2022).

De modo geral, observa-se uma primeira etapa de perda de massa na faixa de 30–160 °C, atribuída à liberação de moléculas de água de hidratação e/ou coordenadas ao íon Eu^{3+} . Essa etapa corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 5,8%, indicando que a incorporação do PVP não promove alterações significativas na quantidade de água associada à estrutura da MOF. Em temperaturas mais elevadas, entre 160 e 750 °C, verifica-se uma perda de massa mais pronunciada, da ordem de 36,92%, associada aos processos de descoordenação e decomposição do ligante orgânico BDC^{2-} , que ocorrem em múltiplas etapas, bem como à degradação do agente passivante PVP.

A análise comparativa dessas regiões térmicas sugere que o aumento da quantidade de PVP não afeta significativamente as proporções relativas das etapas de decomposição, tanto na região de baixa temperatura (~5–6%) quanto na região intermediária (~37%). Por fim, o termograma revela a formação de um resíduo térmico estável em altas temperaturas, atribuído à geração do óxido Eu_2O_3 após a completa decomposição da fração orgânica do material, confirmando a natureza inorgânica do produto final.

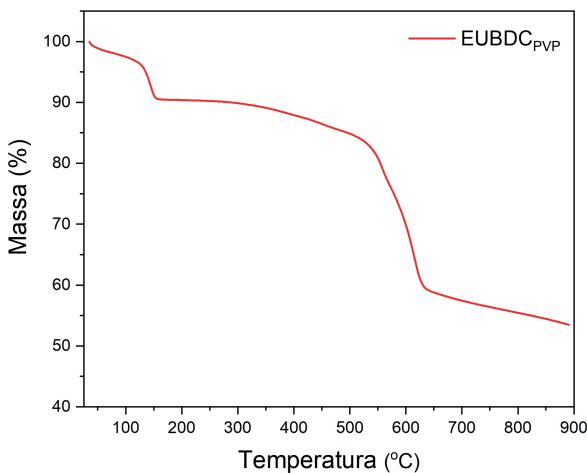


Figura 4: termograma do EuBDC_{PVP}.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Com o objetivo de realizar uma análise comparativa da morfologia dos materiais, empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar possíveis modificações morfológicas decorrentes da incorporação do PVP à estrutura da MOF, bem como a influência do processo de cristalização assistido por ultrassom no EuBDC. As micrografias apresentadas na Figura 5 evidenciam a morfologia do EuBDC_{PVP}, o qual se apresenta na forma de um pó constituído por aglomerados distribuídos de maneira relativamente homogênea em toda a área analisada. Observa-se ainda que, em duas diferentes ampliações, o material mantém uma textura rugosa e irregular, característica de sistemas nanoestruturados, não comprometendo a integridade morfológica da MOF.

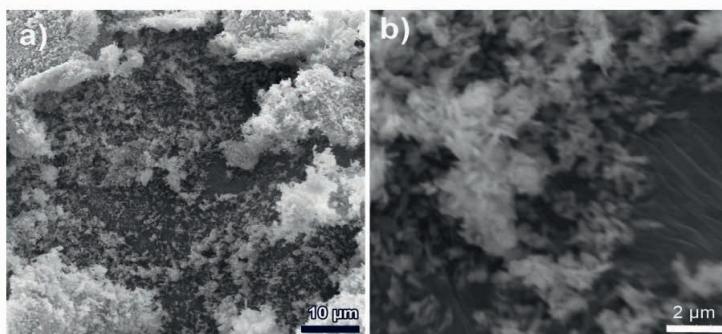


Figura 5: imagens de microscopia eletrônica de varredura do EuBDC_{PVP}.

Fotoluminescência (PL)

As propriedades fotoluminescentes dos compostos de coordenação foram investigadas por meio dos espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 321 \text{ nm}$). O espectro de excitação do EuBDC_{PVP} (Figura 6, linha pontilhada vermelha) apresenta uma banda larga na região de 250–350 nm, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante BDC²⁻ coordenado, evidenciando o papel do ligante como antena na sensibilização do íon Eu³⁺. Adicionalmente, observam-se, na faixa de 350–540 nm, bandas estreitas correspondentes às transições intraconfigucionais f–f do íon Eu³⁺, associadas aos níveis $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{4-1}$, $^5G_{2-6}$, 5L_6 .

O espectro de emissão do EuBDC_{PVP} (Figura 6, linha contínua vermelha) é dominado pelas transições características do íon Eu³⁺ provenientes do nível emissor 5D_0 para os níveis $^7F_{0-4}$. A presença de uma única linha associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, a divisão Stark da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em três componentes e a elevada intensidade relativa da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ indicam que o íon Eu³⁺ encontra-se em um ambiente químico sem centro de inversão. Esses resultados sugerem a ocorrência de grupos pontuais de simetria do tipo C₁, C₂, C_{2v} ou C_s, em plena concordância com as informações estruturais obtidas por difração de raios-X.

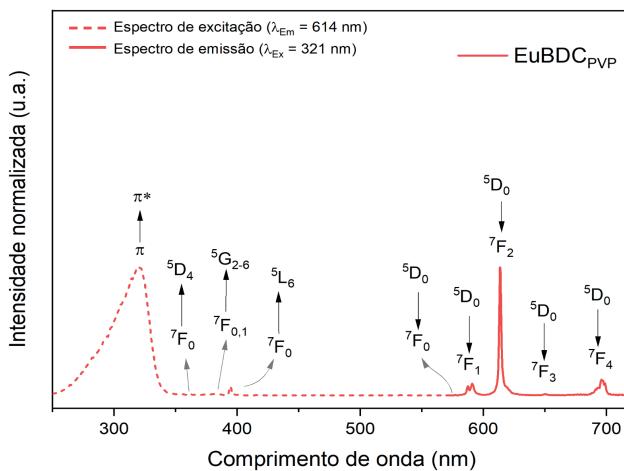


Figura 6: espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 321 \text{ nm}$) para o EuBDC_{PVP}.

APLICAÇÕES DO EUBDC_{PVP}

Tinta fluorescente antifalsificação

A aplicação da tinta à base de EuBDC_{PVP} foi avaliada por meio de ensaios de escrita manual em diferentes substratos, com o objetivo de investigar seu potencial como tinta

fluorescente antifalsificação. Para esse fim, foram selecionados seis tipos de materiais, a fim de analisar simultaneamente a capacidade de absorção da tinta e a eficiência da emissão na região do vermelho em superfícies de diferentes composições e colorações. A sigla do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas foi escrita utilizando uma caneta carregada com a tinta EuBDC_{PVP} diretamente sobre papel couché, papel de envelope amarelo, papel vergê branco, papel vergê opala, papel kraft e filme plástico transparente.

As inscrições mostraram-se completamente invisíveis sob iluminação ambiente, enquanto exibiram emissão vermelha intensa quando submetidas à irradiação com lâmpada UV (Figura 7), evidenciando o caráter de tinta de segurança do material. De modo geral, a tinta apresentou boa afinidade e capacidade de adsorção nos diferentes tipos de papel avaliados, resultando em escrita homogênea e facilmente legível sob excitação UV. Dentre os substratos analisados, o papel vergê opala destacou-se como o mais adequado para a aplicação da tinta de EuBDC_{PVP}, possivelmente devido à sua coloração, que minimiza a reflexão da radiação UV e, consequentemente, realça a luminescência característica do íon Eu³⁺.

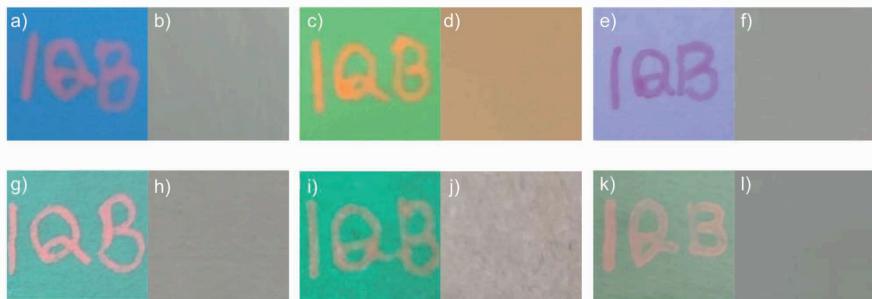


Figura 7: sigla manuscrita do “Instituto de Química e Biotecnologia” sob irradiação de luz UV (254 nm) e sob a luz do dia, respectivamente, escrita com a caneta de emissão de luz vermelha EuBDC_{PVP} em a e b) papel couché, c e d) papel de envelope amarelo, e e f) papel vergê branco, g e h) papel vergê opala, i e j) papel kraft e k e l) filme plástico transparente.

Adicionalmente, foram realizados ensaios de escrita em uma cédula de R\$ 5,00, com o objetivo de avaliar a viabilidade de aplicação da tinta em papel moeda. Na Figura 8a observa-se a escrita realizada com a tinta EuBDC_{PVP} sobre a cédula sob irradiação UV, evidenciando emissão intensa na região do vermelho, enquanto na Figura 8b a mesma amostra é apresentada sob iluminação ambiente, condição na qual a tinta se mostra completamente invisível.

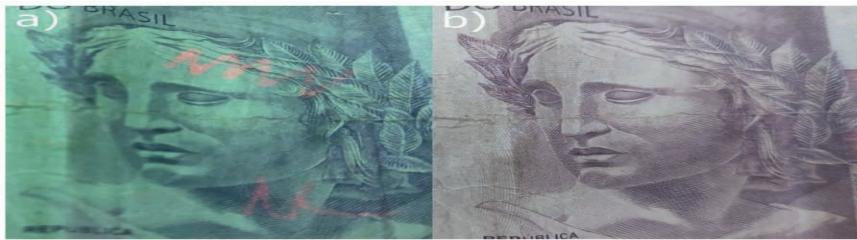


Figura 8: Cédula de R\$ 5,00 contendo marcações realizadas com a caneta à base de EuBDC_{PVP} (a) sob irradiação de luz UV (254 nm), evidenciando emissão vermelha intensa, e (b) sob iluminação ambiente, na qual as marcações permanecem completamente invisíveis.

Revelação de impressões digitais latentes

O pó macerado de EuBDC_{PVP} foi empregado como material fluorescente para a revelação de impressões digitais latentes, explorando sua intensa emissão na região do vermelho sob irradiação UV. Impressões digitais foram coletadas em superfícies de vidro (Figuras 9a e 9b) e papel alumínio (Figuras 9c e 9d). Sob iluminação ambiente, os detalhes e padrões das impressões não puderam ser claramente distinguidos; contudo, quando submetidos à excitação por luz UV a 254 nm, tornaram-se nitidamente visíveis, evidenciando elevado contraste entre as regiões da impressão aderidas ao pó fluorescente e as superfícies não emissivas. Esses resultados demonstram a eficiência do material na revelação dos padrões característicos das impressões digitais latentes.

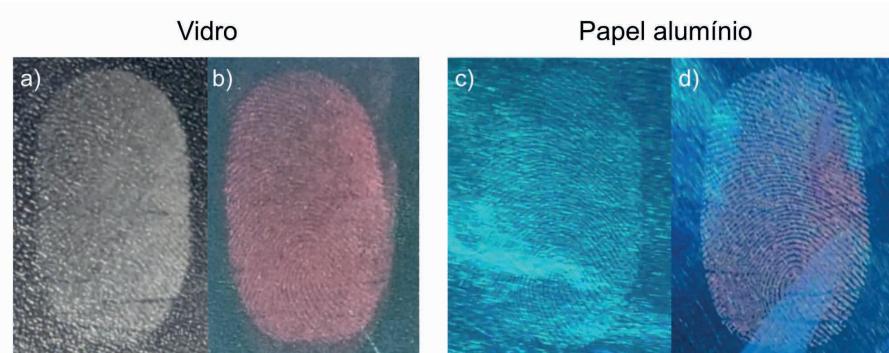


Figura 9: fotografias de impressões digitais latentes coletadas em vidro a) sob luz ambiente e b) sob luz UV (254 nm); e em papel alumínio c) sob luz ambiente e d) sob luz UV (254 nm), reveladas com os pós de EuBDC_{PVP}.

Nas micrografias das impressões digitais reveladas com o pó das amostras de EuBDC_{PVP} depositadas sobre superfícies de vidro (Figura 10a) e papel alumínio (Figura 10b), foi possível identificar diversos subpadrões e minúcias, considerados características individualizantes dos padrões dermatoglíficos. Entre os elementos observados destacam-se a presença de um delta associado a um *loop* inclinado à direita, bem como bifurcações,

terminações e *crossovers*, conforme ilustrado na Figura 10. Esses resultados evidenciam a elevada resolução e o potencial do material para a identificação detalhada de impressões digitais latentes.

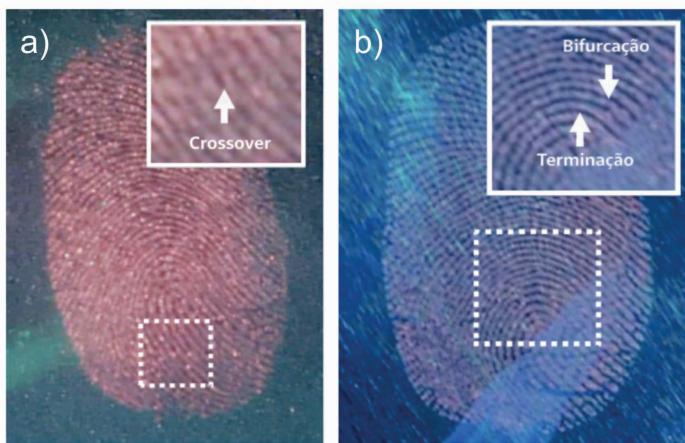


Figura 10: imagens ampliadas evidenciando minúcias e subpadrões das impressões digitais reveladas com o pó de EuBDC_{PVP} em a) vidro e b) papel alumínio.

Em síntese, os resultados obtidos demonstram que o pó à base de EuBDC_{PVP} apresenta desempenho eficaz como material fluorescente para a revelação de impressões digitais latentes, possibilitando a visualização clara de subpadrões e minúcias dermatoglíficas essenciais para a identificação individual em diferentes superfícies. Esses achados consolidam o potencial do material para aplicações em contextos forenses e de segurança, reforçando sua versatilidade funcional e relevância tecnológica.

CONCLUSÃO

A MOF $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ foi sintetizada com sucesso por meio da cristalização sonoquímica à temperatura ambiente, evidenciando uma rota sintética simples, rápida e de baixo custo. A incorporação do agente passivante PVP não promoveu alterações significativas na fase cristalina nem nas propriedades ópticas do material, preservando a integridade estrutural do EuBDC.

As análises por difração de raios X confirmaram a formação de uma fase cristalina isoreticular àquela previamente reportada na literatura, sem a presença de fases secundárias ou impurezas, corroborando a eficácia do método de síntese empregado. Os espectros de FTIR apresentaram bandas características do ligante BDC²⁻ coordenado ao íon Eu³⁺, com deslocamentos consistentes dos modos de estiramento carboxilato em relação ao sal livre, em plena concordância com dados descritos para sistemas análogos. Ademais, os estudos de fotoluminescência revelaram as transições características do íon Eu³⁺, com emissão

intensa na região do vermelho e assinatura espectral típica de um ambiente sem centro de inversão, conforme amplamente relatado na literatura.

Por fim, o EuBDC demonstrou elevado desempenho como componente de tintas fluorescentes, apresentando intensa luminescência em diferentes tipos de papel, bem como como pó fluorescente para a revelação de impressões digitais latentes. A revelação mostrou-se eficiente, possibilitando a visualização nítida de minúcias e subpadrões dermatoglíficos, o que reforça o potencial do material para aplicações em sistemas de segurança e no contexto forense, em consonância com estudos previamente reportados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento essenciais para a realização deste trabalho: CAPES, CNPq e FAPEAL. À Universidade Federal de Alagoas, aos laboratórios parceiros: Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON/IF/UFAL), Instituto Federal de Alagoas (IFAL) e Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCar/IQB/UFAL) pela infraestrutura ofertada para realização das análises de caracterização.

REFERÊNCIAS

- BENMORE, C. J.; BENMORE, S. R.; WILKE, S. K.; MENON, V.; BYRN, S. R.; WEBER, J. K. R. X-ray diffraction of water in polyvinylpyrrolidone. **Molecular Pharmaceutics**, v. 20, n. 7, p. 3645–3652, 2023.
- CAI, Xuechao *et al.* Nano-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 417, p. 213366, 2020.
- CALADO, Claudia M. S. *et al.* Green and facile synthesis of EuBDC coordination polymer: effects of ultrasound and stabilizing agent on morphological, structural and photophysical properties. **Optical Materials**, v. 125, p. 112107, 2022.
- CULLITY, Bernard Dennis; STOCK, Stuart R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2014. 649 p. ISBN 978-1-269-37450-7.
- HUANG, Chuanhui *et al.* A general synthesis of nanostructured conductive MOFs from insulating MOF precursors for supercapacitors and chemiresistive sensors. **Angewandte Chemie**, v. 63, n. 3, 2023.
- KHARE, V.; SINGLA, A. A review on the advancements in chemical examination of composition of latent fingerprint residues. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 12, n. 1, 2022.
- LI, Dongxiao *et al.* Advances and applications of metal-organic frameworks (MOFs) in emerging technologies: a comprehensive review. **Global Challenges**, v. 8, n. 2, 2023.
- LI, Rongmao; CUI, Ruirui; GUO, Xiang; DENG, Chaoyong. A novel high-brightness and thermally stable red phosphor $\text{Ca}_2\text{GaNbO}_6\text{:Eu}^{3+}$ for WLEDs and anti-counterfeiting inks. **Ceramics International**, v. 50, n. 23, p. 50346–50357, 2024.
- MERGEN, Ö. B.; ARDA, E. Electrical, optical and dielectric properties of polyvinylpyrrolidone/graphene nanoplatelet nanocomposites. **Optical Materials**, v. 139, p. 113823, 2023.
- MISHRA, V.; MISHRA, A. Metal-organic frameworks (MOFs) for fingerprint detection. p. 35–43, 2025.

RAJAMANY, R.; PRAKASH, S.; ISMAIL, Y. A. Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted synthesis of Ni MOF: enhanced supercapacitive performance through morphology control. **Next Materials**, v. 7, p. 100459, 2024.

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

TALHARI, André L. R. *et al.* An alternative approach to the detection of latent fingermarks using $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, a luminescent non-toxic MOF powder. **Journal of Forensic Sciences**, v. 70, n. 2, p. 531–549, 2025.

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

WOO, Ho Young *et al.* Divalent europium-containing colloidal metal halide nanocrystals for light-emitting applications. **Nano Convergence**, v. 12, n. 1, 2025.

WU, Ning; BO, Chunmiao; GUO, Shengwei. Luminescent Ln-MOFs for chemical sensing application on biomolecules. **ACS Sensors**, v. 9, n. 9, p. 4402–4424, 2024.

ZHANG, Feng *et al.* Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted in-situ construction of vertical metal-organic frameworks nanoplate arrays with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 593, p. 32–40, 2021.