



**Raquel da Cunha Martins Silva**

**Estudo preliminar do desempenho de pigmentos à base de pontos quânticos de grafeno e benzotiadiazolas como marcadores químicos fotoluminescentes em tintas de segurança**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Co-orientador: Prof. Jones Limberger

Rio de Janeiro  
Outubro de 2019



**Raquel da Cunha Martins Silva**

**Estudo preliminar do desempenho de pigmentos à base de pontos quânticos de grafeno e benzotiadiazolas como marcadores químicos fotoluminescentes em tintas de segurança**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação) da PUC-Rio.

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Orientador

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Prof. Jones Limberger**

Co-orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Elcio Cruz de Oliveira**

Programa de Pós-Graduação em Metrologia - PUC-Rio

**Joseany de Moraes Santos Almeida**

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 02 de outubro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Raquel da Cunha Martins Silva**

Graduou-se em Química Industrial (2017) pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Atuação em desenvolvimento de marcadores químicos para a indústria de segurança e na aplicação de métodos e procedimentos pautados na garantia de um Sistema de Gestão Integrado.

#### Ficha Catalográfica

Silva, Raquel da Cunha Martins

Estudo preliminar do desempenho de pigmentos à base de pontos quânticos de grafeno e benzotiadiazolas como marcadores químicos fotoluminescentes em tintas de segurança / Raquel da Cunha Martins Silva ; orientador: Ricardo Queiroz Aucélio ; co-orientador: Jones Limberger. – 2019.

104 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico Científico, Programa de Pós-Graduação em Metrologia, 2019.

Inclui bibliografia

1. Metrologia – Teses. 2. Metrologia para Qualidade e Inovação – Teses. 3. Marcador de segurança. 4. Tinta invisível. 5. Fluorescência. 6. Pontos quânticos de grafeno. 7. Benzotiadiazolas. I. Aucélio, Ricardo Queiroz. II. Limberger, Jones. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Centro Técnico Científico. Programa de Pós-Graduação em Metrologia. IV. Título.

CDD: 389.1

## Agradecimentos

À minha avó, Creusa, a pessoa mais importante na minha vida, e aos meus pais, por me mostrarem desde cedo a importância da educação, pois sem ela nada somos.

Ao meu companheiro Caio, pela paciência, carinho e por acreditar em mim e me incentivar todos os dias.

Aos orientadores, Ricardo Queiroz Aucélio e Jones Limberger, por não desistirem de mim, mesmo quando parecia que eu tinha desaparecido do mapa.

À equipe de apoio do programa de Pós-Graduação em Metrologia, Marcia e Paula, pelas orientações e apoio incansáveis.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

À turma de Pós-Graduação em Metrologia, que tornou tudo mais fácil. Apesar de termos histórias de vida e vivências tão distintas, nos uníamos não apenas pelo amor à metrologia, mas pela consciência de que juntos eramos mais. Obrigado pela parceria.

À equipe do LEEA, Anna de Falco, Carlos Toloza, Claudiomar, Jarol e Juliana Padilha, pela paciência em me acompanharem no laboratório aos finais de semana e em horários alternativos. Sem vocês não haveria história.

Aos meus amigos da CMB, que são mais do que simples colegas de trabalho, mas sim pessoas que levarei no coração pelo resto da vida.

À CMB, pelo incentivo ao meu aperfeiçoamento como pesquisadora.

À PUC-Rio, pelo voto de confiança e pelo excelente corpo docente e estrutura disponibilizadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

## Resumo

Silva, Raquel da Cunha Martins; Aucélio, Ricardo Queiroz; Limberger, Jones. **Estudo preliminar do desempenho de pigmentos à base de pontos quânticos de grafeno e benzotiadiazolas como marcadores químicos fotoluminescentes em tintas de segurança**. Rio de Janeiro, 2019. 104p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Metrologia (Área de concentração: Metrologia para Qualidade e Inovação), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho realizou-se um estudo preliminar do desempenho de três luminóforos, sendo eles um composto a base de pontos quânticos de grafeno (GQDs) e dois compostos do tipo benzotiadiazola (BTDs), na formulação de tintas de segurança, com a intenção de avaliar a capacidade dessas substâncias de conferirem a um determinado produto características de autenticidade, durabilidade e confiabilidade metrológica. Para tal, foi desenvolvida uma sequência de ensaios a serem aplicados em formulações de tintas líquidas contendo o pigmento. As tintas formuladas foram submetidas a testes de durabilidade, incluindo resistências químicas, físicas e mecânicas. A exposição contínua a luminosidade promoveu degradação precoce das amostras contendo GQDs (nível 1 escala de lâ azul), que foi então descartada com opção viável. Os testes prosseguiram para as tintas contendo BTDs, onde apenas uma das formulações foi aprovada quanto ao teste de abrasão contra papel. No tocante às resistências químicas e ao calor, as BTDs apresentaram desempenho aceitável, atendendo aos requisitos da norma técnica ISO 10373-1 e do documento orientativo publicado pela Organização da Aviação Civil Internacional – OACI (em inglês, ICAO), para qualidade de cartões inteligentes e passaportes. Após tratamento estatístico dos dados, considerando o teste de Mann-Whitney como ferramenta de avaliação, foi possível concluir que a amostras a base de BTDs, ora denominada BTD-01, apresentou desempenho satisfatório para aplicação como marcador de segurança.

## Palavras-chave

Metrologia; marcador de segurança; tinta invisível; fluorescência; marcador luminescente; pontos quânticos de grafeno; benzotiadiazola

## Abstract

Silva, Raquel da Cunha Martins; Aucélio, Ricardo Queiroz (Advisor); Limberger, Jones (Co-Advisor). **A preliminary study concerning the performance of graphene quantum dots and benzothiadiazole-based pigments as chemical markers in security inks.** Rio de Janeiro, 2019. 104p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the present work a preliminary study regarding the evaluation of two BTD-based compounds and graphene quantum dots (GQDs) as luminophores in the formulation of security inks was achieved. The intention was to determine the ability of these substances to promote to a given product characteristics of authenticity, durability and, metrological reliability. For this purpose, a sequence of tests was developed using liquid inks containing the pigments on its formulations. The formulated inks were subjected to durability tests, including chemical, physical and mechanical resistances. Continuous exposure to light led to early degradation of samples containing GQDs (level 1 blue wool scale), which was then discarded as a viable option. The inks containing BTDs were further explored, where only one of the formulations was approved at the quartant abrasion test against paper. Regarding the chemical and heat resistance, the BTDs presented acceptable performance, meeting the requirements of the ISO 10373-1 technical standard and the guidance document published by the International Civil Aviation Organization - ICAO, for the quality of smart cards and passports. After statistical treatment of the data, considering the Mann-Whitney test as an evaluation tool, it was possible to conclude that the samples based on BTDs, here called BTD-01, presented satisfactory performance for application as a security taggant.

## Keywords

Metrology; security markers; invisible ink; fluorescence; luminescent taggant; graphene quantum dots; benzothiadiazole

## Sumário

1	Introdução.....	22
1.1	Objetivo geral .....	23
1.2	Objetivos específicos.....	23
1.3	Organização da Dissertação .....	24
2	Fundamentação teórica.....	25
2.1	Marcadores de segurança .....	25
2.2	Fluorescência.....	29
2.3	Pontos Quânticos de Grafeno .....	32
2.4	Derivados do núcleo benzotiadiazola.....	33
2.5	Colorimetria .....	34
2.6	Tintas de segurança .....	35
2.7	Impressão por jato de tinta ( <i>inkjet</i> ).....	37
2.7.1	Impressão inkjet comparada à impressão offset.....	40
2.8	Interação substrato tinta .....	41
2.9	Solidez à luz .....	42
3	Materiais e métodos .....	46
3.1	Materiais.....	46
3.2	Reagentes .....	47
3.3	Marcadores .....	47
3.4	Misturas .....	48
3.4.1	Suor artificial alcalino .....	48
3.4.2	Suor artificial ácido .....	48
3.4.3	Combustível B.....	48
3.5	Amostras.....	49
3.5.1	Tintas pastosas.....	49
3.5.2	Tintas líquidas .....	49
3.6	Instrumentação .....	49
3.6.1	Câmara de luz ultravioleta.....	49
3.6.2	Estufa.....	50

3.6.3	Espectrômetro de luminescência .....	50
3.6.4	Espectrofotômetro de cor .....	50
3.6.5	Espectrofotômetro de cor portátil (iluminação ultravioleta) .....	51
3.6.6	Camara de exposição a luz .....	51
3.6.7	Aparelho de abrasão .....	52
3.7	Métodos .....	53
3.7.1	Cor .....	53
3.7.2	Resistência ao calor .....	54
3.7.3	Abrasão.....	54
3.7.4	Resistência química.....	54
3.7.5	Avaliação dos resultados .....	56
3.7.6	Tratamento dos dados.....	56
4	Resultados e Discussões.....	60
4.1	Caracterização dos pigmentos e seleção do tipo de tinta .....	60
4.1.1	Ensaio de compatibilidade .....	64
4.1.2	Seleção do suporte.....	69
4.1.3	Determinação da cor visível produzida pela exposição ao UV.....	70
4.2	Determinação do nível de desgaste das tintas .....	73
4.2.1	Solidez à luz .....	74
4.2.2	Resistência à temperatura.....	80
4.2.3	Resistências químicas.....	83
4.2.4	Resistência à abrasão.....	85
4.3	Análise dos dados.....	87
5	Conclusões e Recomendações.....	89
5.1	Trabalhos futuros.....	92
6	Referências .....	93
APÊNDICE 1: TESTE DE SHAPIRO-WILK .....		101
APÊNDICE 2: TESTE NÃO PARAMÉTRICO DE MANN-WHITNEY .....		103



## Lista de figuras

Figura 1: Diagrama de Perrin-Jablonski.....	30
Figura 2: Estrutura molecular do núcleo benzotiadiazola. ....	33
Figura 3: Obtenção de derivados de BTD fluorescentes via reações de acoplamento C-C. ....	34
Figura 4: Espaço de cores CIEL*a*b*. ....	35
Figura 5: Categorias e subcategorias da tecnologia de impressão <i>inkjet</i> . ....	40
Figura 6: Esquema do sistema de impressão offset. ....	41
Figura 7: Curva de emissão de radiação eletromagnética em função da temperatura da cor. ....	43
Figura 8: Escala de lâ azul de 1 a 8 antes (esquerda) e após (direita) exposição parcial da tira à radiação luminosa. ....	44
Figura 9: Escala de Cinza. ....	45
Figura 10: Estrutura dos compostos BT-D-01 e BT-D-02. ....	48
Figura 11: Espectrofotômetro Datacolor 850. ....	50
Figura 12: Espectrofotômetro LabQMD-UEFO. ....	51
Figura 13: Equipamento de determinação da solidez a luz. ....	52
Figura 14: Aparelho de abrasão e pesos padrão com e sem papel afixado. ....	53
Figura 15: Tabela de $a_i$ para o Teste de Shapiro-Wilk para tamanhos de amostra de 2 a 14 elementos. ....	58
Figura 16: Tabela W para o Teste de Shapiro-Wilk. ....	58
Figura 17: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em $\lambda_{\max}$ ) do pigmento GQD-GSH dializado diluído com água num fator de 1:1000 e utilizando filtro de densidade reflexivo 2,0. ....	60
Figura 18: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em $\lambda_{\max}$ ) do pigmento BT-D-01 ( $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em diclorometano utilizando o filtro de densidade reflexivo 2,0. ....	61
Figura 19: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em $\lambda_{\max}$ ) do pigmento BT-D-02 ( $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em diclorometano utilizando o filtro de densidade reflexivo 2,0. ....	61
Figura 20: Amostras de BT-D-01 e BT-D-02 após 6 meses de armazenamento, sem filtragem, sem (acima) e com (abaixo) exposição aos raios ultravioleta. ....	63

- Figura 21: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo GQD-GSH dializado em tinta pastosa verde diluída a 1 % utilizando filtro 2,0..... 65
- Figura 22: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo BTD-01 em tinta pastosa verde diluída a 1%, utilizando filtro 1,0..... 65
- Figura 23: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo BTD-02 em tinta pastosa verde diluída a 1 %, utilizando filtro 1,0..... 66
- Figura 24: Tinta pastosa verde após (a) adição de suspensão de GQD-GSH, (b) adição de uma gota de solução contendo BTD-02 ( $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) sob exposição ao UV antes da homogeneização e (c) após homogeneização na ausência e (d) na presença de iluminação ultravioleta a 365 nm. (f) Tinta pastosa verde após adição de 0,01 g do pigmento BTD-02 concentrado com exposição ao UV (365 nm)..... 67
- Figura 25: Comparação entre os níveis de emissão dos pigmentos BTD-01 (lado esquerdo) e BTD-02 (lado direito), quando em solução e quando adicionados diretamente sobre verniz incolor. .... 68
- Figura 26: Teste para seleção de suporte a ser utilizado para os ensaios de desempenho e durabilidade. .... 70
- Figura 27: Coloração visível (visível e por coordenadas CIEL\*a\*b\*) das tintas contendo os pigmentos BTD-01 e BTD-02 obtidos no equipamento Datacolor 850. .... 71
- Figura 28: Imagens obtidas para as amostras de BTDs utilizando o instrumento LabQMD equipado com lâmpada ultravioleta no comprimento de onda de 365 nm. .... 72
- Figura 29: Amostras de a) GQD-GSH não dializado, b) GQD-GSH dializado e c) GQD puro d) BTD-02 e) BTD-01 e f) Escala de Lã Azul após exposição à radiação UV em camara de envelhecimento. .... 74
- Figura 30: Espectro de emissão do GQD-GSH dializado com excitação em 350 nm, utilizando filtro de densidade reflexivo 2,0, antes da exposição a luz no XENOTEST (vermelho) e sem a utilização de filtro de densidade reflexivo, após exposição (preto) de 12 h no XENOTEST..... 75
- Figura 31: Espectro de emissão da tinta contendo BTD-02 com excitação em 395 nm, utilizando filtro 1,0, antes (vermelho) e após (preto) após 120 h de exposição no Xenotest..... 76

Figura 32: Espectro de emissão da tinta contendo BTD-01 com excitação em 395 nm, utilizando filtro de densidade reflexivo 1,0, antes (preto) e após (vermelho) após 180 horas de exposição no Xenotest. ....	77
Figura 33: Resistência a luz variando com o tempo para a tinta contendo BTD-01 aplicada nos substratos papel filtro (preta) e papel fiduciário (vermelha). ....	78
Figura 34: Resistência a luz variando com o tempo para a tinta contendo BTD-02 aplicada nos substratos papel filtro (preta) e papel filigranado (vermelha). ....	78
Figura 35: Resistência a luz em papel filtro para os pigmentos BTD-01 (vermelha) e BTD-02 (preta). ....	79
Figura 36: Resistência ao calor, variando com o tempo, para a tinta contendo BTD-01. ....	81
Figura 37: Resistência ao calor, variando com o tempo, para a tinta contendo BTD-02. ....	81
Figura 38: Resistência ao calor, variando com o tempo, utilizando papel filtro como substrato (BTB-01x BTB-02). ....	82
Figura 39: Amostra de BTB-02 após secagem e o papel mata borrão utilizado como suporte. ....	85
Figura 40: Tintas contendo BTB-01 (a) e BTB-02 (b) após abrasão, e os respectivos agentes abrasivos após a conclusão do ensaio sob exposição ao UV. ....	85

## Lista de tabelas

Tabela 1: Formulação das tintas para fins de ensaio de desempenho. ....	49
Tabela 2: Valores de excitação e emissão dos pigmentos luminescentes em papel filtro. ....	62
Tabela 3: Ranqueamento das amostras provenientes do ensaio de resistência química. ....	83
Tabela 4: Conjunto de dados . ....	87
Tabela 5: Estatística descritiva para BTD-01 e BTD-02. ....	88

## Lista de quadros

Quadro 1: Composição dos substratos utilizados nas cédulas em circulação para o ano de 2019. ....	19
Quadro 2: Composição básica de tinta inkjet base aquosa. ....	38
Quadro 3: Escala de lã azul. ....	45
Quadro 4: Contaminação de curto prazo. ....	55
Quadro 5: Contaminação de longo prazo. ....	55
Quadro 6: Escala arbitrária para avaliação dos ensaios visuais.....	56

## Lista de abreviaturas e siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BOPP	Polipropileno biorientado
BTD	Benzotiadiazola
CIE	<i>Comission Internationale de l'Eclairage</i>
GQDs	<i>Graphene quantum dots</i> (pontos quânticos de grafeno)
GSH	Glutathione
ICAO	<i>International Civil Aviation Organization</i> (Organização da Aviação Civil Internacional – OACI)
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NBR	Norma Brasileira

## Lista de definições

**Calibração:** Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir de uma indicação (VIM 2012).

**Condição de repetibilidade de medição:** Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo (VIM 2012).

**Material de referência:** Material, suficientemente homogêneo e estável em relação a propriedades específicas, preparado para se adequar a uma utilização pretendida numa medição ou num exame de propriedades qualitativas (VIM 2012).

**Grandeza adimensional:** Grandeza para a qual todos os expoentes dos fatores correspondentes às grandezas de base, na sua dimensão, são nulos (VIM 2012).

**Propriedade qualitativa:** Propriedade dum fenômeno, corpo ou substância, a qual não pode ser expressa quantitativamente. Uma propriedade qualitativa tem um valor que pode ser expresso em palavras, por meio de códigos alfanuméricos ou por outros meios (VIM 2012).

**Documento de segurança:** impresso de segurança que por direito faz fé daquilo que atesta, fornece informação ou prova legal (ABNT NBR ISO 15368:2016).

**Elemento de segurança:** elementos incorporados ao papel e/ou ao documento que atribuem a este características específicas (ABNT NBR ISO 15368:2016).

**Elemento oculto no papel:** elemento de identificação oculto no papel, perceptível apenas com o auxílio de um dispositivo específico (ABNT NBR ISO 15368:2016).

**Elemento rastreável:** componente de identificação invisível, individual ou por lote, que pode ser adicionado à tinta, ao substrato, holograma, entre outros, e cuja

detecção é realizada somente com um dispositivo específico (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Fluoróforo: composto tipicamente poliaromático, que apresenta em sua estrutura sistema  $\pi$ -conjugado, que tem como característica um decaimento radiante transiente exponencial após a remoção da fonte de excitação (JAIN, 2009; HENDERSON, 2020).

Impresso de segurança: aquele que incorpora elemento ou elementos específicos que permitam identificar a autenticidade do impresso, inibindo as tentativas de fraude; tem produção e distribuição controladas e segurança dependente da quantidade de elementos de segurança incorporados de acordo com o fluxo de utilização do impresso e sua atratividade (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Luminescência: termo genérico utilizado para descrever o processo no qual um material absorve energia de uma fonte externa e reemite essa energia na forma de radiação na região do UV-visível (OMARY, 2017).

Rastreabilidade: habilidade de rastrear o histórico, aplicação ou localização de um objeto (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Rastreabilidade metrológica: Propriedade dum resultado de medição pela qual tal resultado pode ser relacionado a uma referência através duma cadeia ininterrupta e documentada de calibrações, cada uma contribuindo para a incerteza de medição (VIM 2012).

Reciclagem: nesse contexto, se trata de um termo utilizado para designar documentos que, após sofrerem intervenções químicas ou físicas, tem seus dados originais parcial ou completamente removidos e substituídos por dados diferentes. A detecção da falsificação é mais desafiadora nesse caso, visto que o documento apresenta partes legítimas inalteradas, e partes modificadas.

Substrato: superfície base do documento de segurança, podendo ser constituída de base celulósica ou polimérica. O substrato muitas vezes atua, por si só, como um elemento de segurança, mediante presença de marcas d'água, tipo específico de fibra celulósica ou polímero.



Tinta de segurança: tinta com propriedades especiais para uso em impressos e documentos de segurança, tendo produção e distribuição controladas (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Tinta fluorescente invisível: tinta invisível que se torna luminosa sob ação da luz em determinada faixa de comprimento de onda e que volta ao estado inicial após a fonte de luz ser removida (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Tinta fluorescente visível: tinta visível sob fonte luminosa que se torna mais intensa ou revela uma outra cor quando sob a ação da luz em determinada faixa de comprimento de onda (ABNT NBR ISO 15368:2016).

Tinta luminescente: tinta que contém em sua composição pigmentos coloridos luminescentes (ABNT NBR ISO 15368:2016).

## Contextualização

Ao se projetar um documento de segurança ou papel-moeda, deve se atentar com rigor à quantidade e complexidade dos elementos de segurança que serão implantados no produto. Isso porque um documento ou cédula com um excesso de elementos de segurança pode se mostrar tão frágil quanto um documento com um número reduzido desses elementos, visto que o excesso de dispositivos pode levar a um documento com aspecto visual poluído ou até mesmo à perda da eficiência de alguns dos dispositivos por sobreposição. Um documento deve apresentar, em sua estrutura, um número de elementos autenticadores tal que seja assegurada a proteção dos dados contra alterações (reciclagem), mas que também tenham como função atestar sua autenticidade no caso de avarias a sua estrutura por desgaste natural ou contaminação (KURZ, 2018).

Os dispositivos de segurança inseridos em um impresso de segurança comumente apresentam pontos de interação, para potencialização de seu efeito. Um exemplo pode ser observado na cédula de 50 Reais da segunda família de cédulas do Real, através da sobreposição de impressão calcográfica sobre a banda holográfica metalizada.

De acordo com o glossário europeu de termos técnicos relacionados a dispositivos e documentos de segurança (PRADO - *Public Register of Authentic Travel and Identity Documents Online*), publicado pelo *Council of the European Union* com última atualização em 2019, existem atualmente mais de 100 variedades de dispositivos de segurança, que variam em níveis de complexidade. Esses dispositivos normalmente se distribuem em três níveis (GEMALTO, 2019). O primeiro nível diz respeito à identidade visual do documento e inclui as características que podem ser observadas de maneira simples e sem o auxílio de instrumentos por um observador não treinado. Como exemplos podemos citar a cor da impressão, a arte utilizada, o tipo de material no qual o documento é confeccionado, perfurações a laser, fio de segurança, dispositivos óticamente variáveis, elementos táteis, entre outros.

Já o segundo nível de segurança corresponde aos itens de segurança que exigem um inspetor treinado, no entanto, exige ferramentas de detecção simples. Nesse cenário, pode-se citar os microtextos, transições de cor em dispositivos

oticamente variáveis, impressos luminescentes e características do chip.

O terceiro nível de segurança é também conhecido como nível pericial. Nesse caso, é necessário um conjunto de técnicas específicas e especialistas forenses para determinação da presença e veracidade do elemento. Estes podem ser pigmentos sensíveis a radiação específica (não encontrada em lâmpadas comercialmente disponíveis), nanotextos, composição química a nível molecular ou atômico do dispositivo, tipo de marca d'água, entre outros.

É citado ainda pela Gemalto (2019) um quarto nível de segurança, que trata ainda de maneira mais profunda a constituição do elemento de segurança, no que condiz a características conhecidas apenas por um pequeno grupo de especialistas ou até mesmo apenas pelo fabricante. Esse nível pode incluir a formulação de substratos, formulação química do pigmento invisível ou angulação e profundidade do corte a laser utilizado na confecção dos moldes para formação de dispositivos oticamente variáveis.

## SUBSTRATOS

Uma das etapas fundamentais na concepção de um documento de segurança se trata da seleção do substrato a ser utilizado. Utilizando como exemplo a produção de cédulas, existem três tipos principais de substratos utilizados atualmente, sendo eles o substrato celulósico, o polimérico e o substrato híbrido.

<b>Moeda</b>	<b>Composição do substrato</b>
Real brasileiro (BRL)	Algodão
Rúpia indiana (INR)	Algodão
Euro (EUR)	Algodão
Peso argentino (ARS)	Algodão
Dólar americano (USD)	75 % algodão e 25 % linho
Libra esterlina (GBP)*	BOPP** - 5 e 10 libras Algodão - demais taxas
Dólar australiano (AUD)	BOPP
Dólar canadense (CAD)	BOPP
Dong Vietnamita (VND)	BOPP

\* Substrato em transição de papel para polímero.

\*\*Polipropileno biorientado.

Quadro 1: Composição dos substratos utilizados nas cédulas em circulação para o ano de 2019.  
Fontes: Banco Central de la República Argentina (2019), Banco Central do Brasil (2019), Bank of Canada (2019), Bank of England (2019), MANN (2015) e The State Bank of Vietnam (2019).

O substrato celulósico tem como componente principal as fibras de celulose longas, obtidas de forma natural, tradicionalmente obtidas através de fibras de algodão consideradas muito curtas para utilização na indústria têxtil. Também podem ser incorporados nesse tipo de substrato as fibras de linho, para potencializar sua durabilidade. Podem ser citados os países Índia, Estados Unidos, Reino Unido e Brasil que utilizam esse tipo de substrato em suas cédulas, conforme resumo apresentado no Quadro 1.

Já o substrato polimérico, se refere a chapas de polipropileno biorientado. A utilização de material plástico em substituição ao papel confeccionado em fibra de algodão tem como prerrogativa o fato do mesmo ter maior resistência a sujeira e umidade, conferindo ao material maior vida útil. Além disso, podem ser incorporados no produto elementos de segurança adicionais compatíveis com material plástico, seja por impressão ou estampagem. Devido à maior lisura na superfície do substrato polimérico, é possível a impressão de gravuras com maior riqueza de detalhes se comparado ao impresso em papel. No entanto, sua menor porosidade reduz a penetração da tinta no papel, tornando a impressão mais suscetível a danos por abrasão. De forma a reduzir esse impacto, são utilizados revestimentos de proteção sobre o produto impresso.

Apesar do aumento de formas e opções de pagamento ao redor do mundo, temos que em uma comparação entre cerca de 30 economias, o valor médio de crescimento de dinheiro em circulação (cédulas e moedas) foi de 7 % para 9 % em relação ao PIB entre os anos 2000 e 2016 (BECH, 2018).

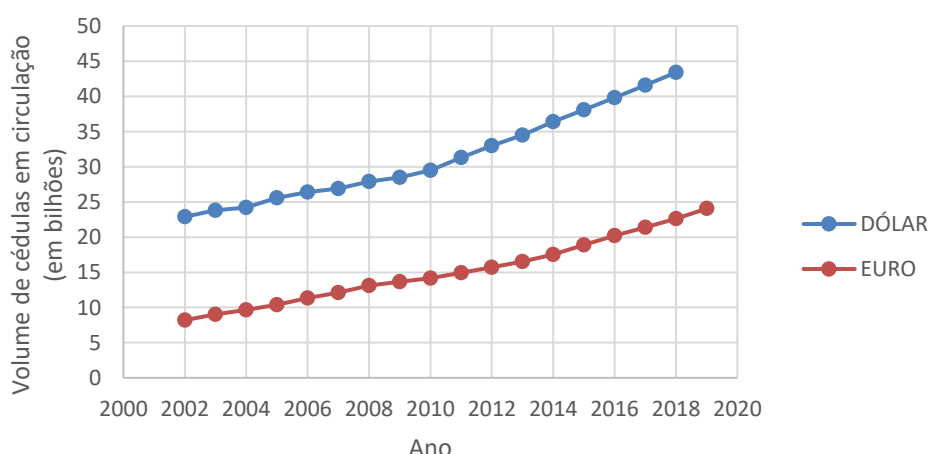


Gráfico 1: Comparação entre o número de cédulas em circulação de Dólar Americano e Euro.  
Fontes: Federal Reserve (2018) e European Central Bank (2019).

A necessidade de inovação em dispositivos de segurança para a indústria gráfica é latente, conforme pode ser observado no Gráfico 1, onde é possível verificar que a circulação de cédulas, mesmo em grandes potências, tais como a zona do Euro e os Estados Unidos, cresce a cada ano, demonstrando a estabilidade das cédulas como meio de pagamento apesar da crescente oferta de meios de pagamento alternativos.

Nesse contexto, essa pesquisa traz a luz uma nova tecnologia a ser aplicada em impressos de segurança, que apresenta características espectrais distintas além de ter sido pouco explorada para essa finalidade, abrindo caminho para o desenvolvimento de dispositivo de segurança longo, de baixo valor e ampla variabilidade de características visuais e espectrais, mediante ajustes em sua estrutura molecular. As substâncias baseadas em benzotiadiazolas em especial apresentam versatilidade e miscibilidade em diversos solventes orgânicos.

# 1 Introdução

A utilização de dispositivos de segurança é uma realidade na indústria de segurança gráfica há décadas, com objetivos que vão desde garantir autenticidade do produto ofertado até a promoção da rastreabilidade. Por meio de impressões de segurança em cédulas e passaportes, incorporação de hologramas ou utilização das duas técnicas em conjunto, se tem como objetivo dificultar a atividade de falsificação.

A seleção dos dispositivos de segurança mais adequados para um determinado produto leva em conta o grau de proteção almejado pelo cliente e a durabilidade que se deseja alcançar. Dependendo das condições climáticas, culturais e inflacionárias de um país, diferentes características podem ser incorporadas, por exemplo, às cédulas monetárias. Estas vão desde a utilização de um substrato polimérico em substituição ao papel, o que já é realidade em países como Reino Unido e Canadá (BANK OF ENGLAND; BANK OF CANADA) até a incorporação de dispositivos óticamente variáveis metalizados e impressões sensíveis à luz ultravioleta, como é o caso do Brasil (BANCO CENTRAL DO BRASIL).

Já para o caso do passaporte, por se tratar de um documento de identificação válido ao redor de todo o mundo, foi estabelecido pela *International Civil Aviation Organization* (ICAO) um conjunto de regras em relação à identidade visual e aos dispositivos de segurança que os passaportes emitidos pelos países membro devem apresentar. Essas regras constam nos documentos ICAO da série Doc 9303. Especificamente, no *Doc 9303 – Part 2: Machine Readable Travel Documents – Specifications for the Security of the Design, Manufacture, and Issuance of MRTDs* de 2015, fica evidenciada a necessidade de um impresso sensível à radiação ultravioleta. Os impressos luminescentes podem apresentar coloração visível a olho nu ou apenas mediante excitação em comprimento de onda específico.

Um passaporte deve ter durabilidade mínima de cinco anos, conforme *Technical Report* da ICAO denominado *Durability of Machine Readable Passports*, que em sua versão 3.2 de 2006 define todos os parâmetros que devem ser assegurados para que tenha essa durabilidade garantida. Isso inclui as resistências químicas, mecânicas e luminosas, informando os critérios de aceitação e

metodologias de verificação.

Pela natureza sigilosa da composição das tintas comercialmente disponíveis, definir as composições de maior utilização na indústria de segurança se torna desafiador. No entanto, a partir de levantamento utilizando a ferramenta de buscas do Scopus, observou-se que os primeiros registros de pesquisas em tintas de segurança datam dos anos 1970, sendo a primeira menção a tintas luminescentes em 2004.

Dentre os trabalhos realizados nos últimos dez anos, diversos foram voltados para aplicações de pontos quânticos de carbono como marcador anti-falsificação (MAHESH, 2016; UNIV JILIN, 2013; UNIV WUHAN, 2016), e apenas um trabalho foi localizado explorando as propriedades de benzotiadiazolas como marcadores (POLLITO, 2017). Além desses temas, o uso de complexos a base de terras raras (com assinatura explorando o fenômeno de *upconversion*) e de perovskita (óxido de cálcio e titânio que pode conter impurezas de terras raras) são bastante recorrentes.

No contexto nacional, foram encontrados poucos trabalhos voltados para aplicações de segurança, sendo estes focados na utilização de complexo a base de terras raras para marcação de munições (AROUCA, 2016; LUCENA, 2012).

## **1.1 Objetivo geral**

Avaliar e comparar o desempenho de marcadores fotoluminescentes baseados em pontos quânticos de grafeno e em derivados de benzotiadiazola, em diferentes bases, na formulação de tintas de segurança que potencialmente agreguem características de autenticidade e rastreabilidade.

## **1.2 Objetivos específicos**

Verificar em que tipos de tintas os marcadores fotoluminescentes podem ser incorporados sem perda de suas características;

Selecionar os métodos químicos, físico-químicos e ferramentas estatísticas a serem empregados nos ensaios e na caracterização metrológica das tintas objeto desta pesquisa;

Verificar a estabilidade física e química das tintas de segurança, por meio de

ensaios espectroscópicos e de resistência superficial;

Determinar se os pigmentos estudados apresentam potencial para utilização em tintas de segurança;

Comparar os desempenhos das amostras aprovadas, verificando se elas apresentam desempenhos similares ou se alguma desponta como superior às demais.

### **1.3 Organização da Dissertação**

A presente dissertação está organizada como indicado a seguir:

No capítulo 1 é apresentada a contextualização e uma breve introdução ao tema a ser abordado e a sua relevância, citando as principais motivações que levaram ao desenvolvimento deste estudo, tal como a estrutura da dissertação.

No capítulo 2 são abordados os fundamentos teóricos que envolvem o fenômeno da luminescência, aspectos funcionais dos pontos quânticos de grafeno e benzoatiadiazolas, além de conceitos relativos às técnicas de impressão, colorimetria e controle de qualidade na indústria gráfica.

No capítulo 3 são relatados os procedimentos experimentais adotados, incluindo a descrição dos materiais e métodos utilizados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho e apontam-se os eventuais trabalhos futuros.



## 2 Fundamentação teórica

Nessa seção serão abordadas as bases teóricas envolvidas desde a seleção do marcador a ser utilizado no processo de impressão, passando pelas características específicas dos grupos selecionados para esse estudo, chegando aos tipos de impressão nos quais os pigmentos selecionados podem ser aplicados.

### 2.1 Marcadores de segurança

Elementos autenticadores (do inglês *markers* ou *taggants*) são uma tendência no mercado de segurança dos dados impressos. Isso porque com os avanços tecnológicos, diversas técnicas de identificação estrutural, física ou química vem se tornando mais acessíveis ao grande público, incluindo aí os potenciais falsificadores, que passaram a ter a capacidade de obter informações sobre a estrutura e composição dos itens de segurança, tornando mais fácil replicá-los.

Branqueadores fluorescentes têm sido usados convencionalmente como rastreadores ou marcadores antifraude. Estes foram usados primeiramente no Reino Unido como agentes de distinção entre papéis cédula e selos postais autênticos daqueles falsificados (ZOLLINGER, 2003). Os derivados de estilbeno são a principal classe de compostos utilizados como branqueadores fluorescentes para aplicações têxteis. Eles são normalmente usados em pequenas quantidades para aumentar a brancura dos materiais têxteis, fazendo uso de suas propriedades como branqueadores ópticos, pois para a visão humana o tecido passa a ser percebido como “mais branco” ao tornar-se levemente azulado (KARANIKAS, 2012). Tais luminóforos absorvem na faixa de comprimento de onda no UV-A (320–380 nm) e emitem luz ao longo de toda a faixa de comprimento de onda visível (380–730 nm) (ATAEEFARD, 2015).

Os complexos de terras raras são citados em uma série de trabalhos (PYNGROPE, 2018; WANG, 2014; HANIFEHPOUR, 2013; KUMAR, 2012), devido à sua versatilidade e por apresentarem elevada intensidade de emissão e por sua resistência à luz. Além disso, as terras raras possuem assinaturas espectroscópicas específicas que se manifestam na forma de um espectro de perfil fino. Apesar dos lantanídeos serem fracos absorvedores de radiação, pode-se lançar mão do denominado “efeito antena” ou sensibilização, onde através da coordenação

dos lantanídeos com ligantes orgânicos (cromóforos) passa-se a obter um espectro de intensidade elevada. A luminescência emitida por terras raras deve ser diferenciada de fenômenos como fluorescência e fosforescência, pois envolve transições dentro da camada eletrônica 4f do lantanídeo, blindada pelas camadas eletrônicas 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup> completas. Essa blindagem é o que faz com que a luminescência dos complexos de lantanídeos se manifestem como linhas (FAZENDA, 2009).

O principal limitante desse tipo marcador é a intensidade da energia gerada e a instabilidade na estrutura do complexo luminescente. Dependendo da estabilidade da estrutura, a energia gerada pelo sistema pode ser tal que as vibrações provoquem a ruptura de uma ou mais de suas ligações químicas, formando radicais livres que podem permitir a reação com oxigênio e/ou água. Com isso, são originadas novas estruturas moleculares que podem não ser capazes de produzir a mesma intensidade de cor. Outro efeito indesejável pode ser a variação de matiz no estado excitado ou até mesmo a perda da capacidade de emissão no espectro visível. Tais alterações são cumulativas e, em geral, irreversíveis (AYDEMIR, 2018).

Nesse contexto, gradativamente, vem sendo observada a redução no número de trabalhos voltados para a aplicação de terras raras como marcadores luminescentes, em substituição a estruturas a base de pontos quânticos de carbono (CDs do inglês *carbon dot*), estruturas organometálicas luminescentes (MOFs - *Metal Organic Frameworks*) e os próprios complexos dopados com lantanídeos, mas que apresentem fenômenos de emissão dos gêneros *down-conversion* (conversão de um fóton em dois fótons de frequência inferior), *downshift* (conversão de um fóton de alta energia e baixa absorção pelo material em um fóton de menor energia, com melhor taxa de absorção), *up-conversion* (quando a emissão ocorre em comprimento de onda menor do que a da excitação) ou *dual mode* (emissões em frequências diferentes dependendo do comprimento de onda de excitação) (KUMAR, 2016).

Para exemplificar algumas propostas recentes de novos marcadores, tem-se o estudo de Kaboli (2019) onde dois nanocompósitos contendo duas possibilidades de terras raras para cada composição, com luminescência do tipo *upconverting*. Os nanocompósitos utilizados foram o NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> e o NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> em dispersão coloidal. A fotoestabilidade dos compósitos foi investigada por meio da

excitação contínua com laser de potência de 300 mW (área irradiada de 36 mm<sup>2</sup>) por uma hora em temperatura ambiente. Foi observada redução de fotoluminescência na ordem de 9 % para o luminóforo NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>. Por outro lado, foi registrado um aumento de 2 % na intensidade de fotoluminescência para o luminóforo NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>. Essas alterações foram atribuídas aos efeitos térmicos induzidos pelo laser na excitação. A conclusão desse estudo foi que a partir da combinação de duas tecnologias complementares, a de *upconversion* em meio coloidal e fotolitografia, a utilização dos nanomateriais sintetizados se mostrou extremamente interessante para aplicações em marcação de documentos de segurança.

Já em um estudo realizado por Chi (2019), foi verificada a utilização dos cátions Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e lantanídeos (como Y<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) co-dopados em partículas de Na<sub>2</sub>CaGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> foi estudada quanto a suas aplicações como marcadores de segurança do tipo *dual mode*, com mudança de emissão dependente do comprimento de onda da excitação. Na medida em que o comprimento de onda da excitação era aumentado, de 250 nm até 320 nm, a cor dos luminóforos mudava sequencialmente de branco azulado para azul escuro, para verde azulado, azul escuro, vermelho-violeta e, por fim, chegando à coloração azul-violeta. Além disso, esses luminóforos podem emitir persistentemente as cores azul escuro, verde e vermelho após a cessação da excitação, por conta do longo tempo de vida do processo emissivo. O estudo concluiu que as características únicas apresentadas pelas combinações obtidas, com as transições de cor por meio de estímulos em diferentes comprimentos de onda, o tornam uma opção vantajosa para utilização como marcador de segurança.

No cenário dos pontos quânticos, foi identificada relevância no estudo conduzido por Huang (2019), onde verificou-se que através da combinação da intensa luminescência com a capacidade da troca reversível de cátions de pontos quânticos de CdS (CdS QDs) dopados com Ag (CdS: Ag QDs), estes mostram-se como uma alternativa promissora para marcação de segurança do tipo *dual mode*. Para formulação da tinta *inkjet* a base d'água, foi utilizado o ácido 3-mercaptopropiônico como agente de recobrimento do CdS com o objetivo de manter as nanopartículas estáveis como dispersão coloidal. Os CdS:Ag QDs foram dispersos em clorofórmio e, em seguida, o ácido 3-mercaptopropiônico substituiu

os ligantes de superfície em fase aquosa. Após a separação, os CdS:Ag QDs hidrofílicos foram obtidos e dispersos em meio aquoso alcalino ( $7 < \text{pH} < 10$ ), sendo então incluídos na preparação de tinta luminescente após adição de etileno glicol como modificador de viscosidade. A capacidade de perda momentânea de sua capacidade de luminescer, que pode ser restabelecida a partir de uma troca reversível catiônica, torna essa solução interessante para aplicações de segurança a nível pericial.

Levando em consideração as estruturas organometálicas luminescentes, temos como relevante o estudo realizado por Yuan (2018), onde foi realizada a formulação de um polímero metalo-supramolecular (MOFs) rígido. Essa substância tem como princípio fundamental as interações metal-ligante não covalentes e para se obter as características desejadas, foi incorporado na formulação acetilato de platina (II) dinuclear funcionalizado com benzotriazol. O produto formado passou a ter como característica a capacidade de mudança de conformação por adição de ligantes competitivos ao meio reacional, levando ao fenômeno fluorescente do tipo *ON/OFF*. Desta forma, sua marcação de segurança pode ser verificada por exposição a reagente de ação específica, que modificará sua configuração e, portanto, levando-o a deixar de exibir fluorescência de maneira reversível. O material sintetizado foi caracterizado por meio das técnicas de  $^1\text{H}$  RMN e espectroscopia UV/Vis para investigar o produto formado no processo de polimerização supramolecular. O objetivo principal do trabalho foi propor um polímero para utilização em processamento de dados, no entanto, durante a execução do trabalho, a possibilidade de utilização como marcador foi levantada.

No tocante à aplicação de pontos quânticos como marcador de segurança, tem extrema relevância para esse trabalho a patente pleiteada pela Universidade de Wuhan - China (2016) para a utilização de GQDs para tal finalidade. Nesse trabalho, foram obtidos GQDs a partir da pirólise do ácido cítrico, a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , com hidrólise em água com pH ajustado com hidróxido de sódio. O autor informou que foram obtidos pontos quânticos com tamanhos variando de 5 a 10 nm e que o pigmento mostrou bom potencial para ser utilizado como marcador, utilizando como possíveis solventes álcool etílico, álcool isopropílico e etilenoglicol.

No entanto, o que se mostrou presente nesses trabalhos foi a ausência de dados quanto à durabilidade desses marcadores em condições de estresse térmico,

químico ou luminoso. Desta forma, seriam necessários testes adicionais para considerá-los de fato como soluções viáveis para a indústria de segurança.

## 2.2 Fluorescência

Substâncias fluorescentes são aquelas capazes de emitirem fótons ao retornarem a seu estado fundamental após serem excitados eletronicamente. Para que a substância tenha essa classificação, se faz necessário que a troca de estados de energia ocorra entre orbitais mantendo-se a mesma multiplicidade, onde não há inversão de spin do elétron promovido ao orbital de maior energia.

O primeiro registro da utilização do termo “fluorescência” foi em meados do século 19 por Sir George Gabriel Stokes, professor de física e matemática em Cambridge, e seria a junção do nome do mineral fluorita com o termo opalescência. A primeira observação reportada do fenômeno de fluorescência foi feita pelo físico espanhol Nicolas Monardes em 1565. Ele descreveu o surgimento de uma coloração azul peculiar em uma madeira denominada *Lignum Nephriticum*. Em 1852, Stokes publicou o famoso artigo “*On the refrangibility of light*”, em tradução livre “Na refrangibilidade da luz”, demonstrando que o fenômeno observado na *Lignum Nephriticum* se tratava de emissão de luz em função de prévia absorção de luz. O experimento realizado por Stokes teve como objetivo comparar os efeitos produzidos pela faixa de radiação do visível e do ultravioleta (UV), provenientes da decomposição da luz solar, ao serem incididas numa solução de sulfato de quinino. Ele observou que, ao contrário da radiação na região do visível, a incidência da radiação UV promovia a emissão de luz azulada da solução. Stokes então afirmou que a luz emitida seria sempre de comprimento de onda superior ao da luz absorvida. Essa afirmação é atualmente conhecida como Lei de Stokes (VALEUR, 2001).

Conforme Lei de Stokes, o espectro de fluorescência se localiza em comprimentos de onda superiores (menor energia) do que os espectros de absorção, devido à perda de energia no estado excitado por conta da relaxação vibracional e cruzamentos internos, além de relaxação decorrente de variação no grau de solvatação ao redor do fluoróforo no estado excitado (LAKOWICZ, 2006).

O diagrama de Perrin-Jablonski ilustra as transições possíveis durante o processo de excitação e emissão eletrônicas, considerando também os níveis

vibracionais associados a cada estado eletrônico. Os estados eletrônicos singleto são denotados  $S_0$  (estado fundamental eletrônico),  $S_1$ ,  $S_2$ , ...,  $S_n$ , sendo os estados tripleto indicados como  $T_1$ ,  $T_2$ , ...,  $T_n$ . Neste diagrama, conforme pode ser visto na Figura 1, tem-se que as setas verticais, que correspondem à etapa de absorção, partem predominantemente do nível 0 de  $S_0$ , pois na temperatura ambiente a fração maior da população de moléculas no estado fundamental se encontra nesse estado energético (LAKOWICZ, 2006).

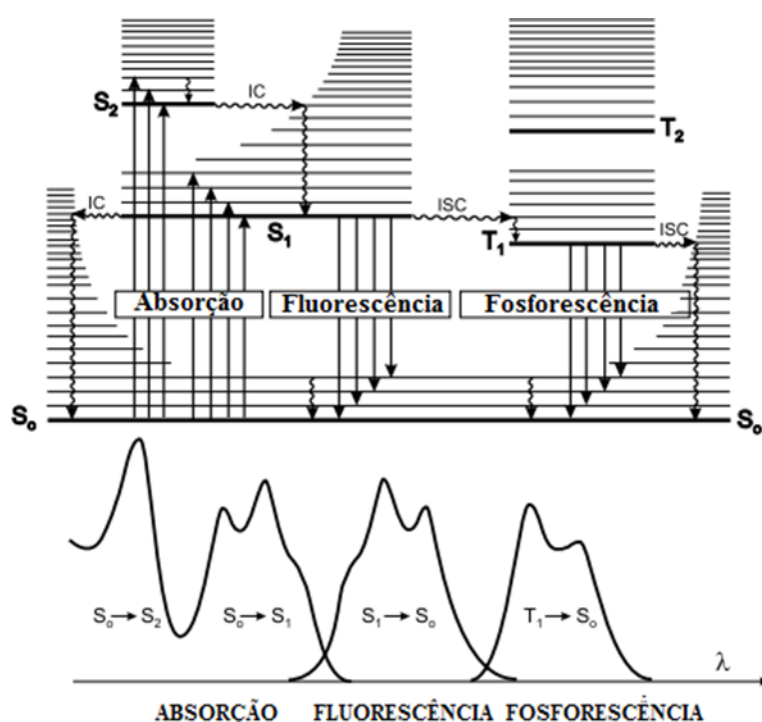


Figura 1: Diagrama de Perrin-Jablonski.

Fonte: VALEUR, 2001, adaptado.

A emissão de fótons derivada de uma transição radiante entre estados simpletos do tipo  $S_1 \rightarrow S_0$  é denominada fluorescência. Esse processo ocorre de maneira dinâmica, com decaimento de primeira ordem, levando a um efeito de curta duração após remoção do estímulo, em geral na ordem de nanossegundos (FILHO, 2010).

Apesar do tempo de meia vida ser um parâmetro muito importante para a caracterização de um fluoróforo, o rendimento quântico é o parâmetro que indica a intensidade de fenômeno e que permite estabelecer a relação entre quantidade de luminóforo e radiância produzida. O rendimento quântico de fluorescência (*fluorescence quantum yield* -  $\Phi$ ) pode ser descrito como a razão entre o número de

fótons emitidos por um fluoróforo (durante toda a duração do decaimento da população para o estado fundamental) e o número de fótons absorvidos. Essa relação pode ser descrita pela Equação 1. Assim, pela definição, se todas as espécies excitadas forem capazes de retornar ao estado fundamental emitindo fóton, se teria o rendimento quântico máximo, igual a 1.

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de fótons emitidos}}{\text{n}^\circ \text{ de fótons absorvidos}} = \frac{k_f}{\sum k_i} \quad (1)$$

Onde:

$k_f$ : constante de velocidade de fluorescência

$k_i$ : constantes de velocidade de todos os processos (radiantes e não-radiantes) de decaimento da população desde o primeiro estado excitado do fluoróforo.

O rendimento quântico de um fluoróforo (ou de qualquer luminóforo) pode ser determinado em relação a um composto de referência (padrão) de rendimento quântico conhecido. Utilizando os mesmos comprimentos de onda de excitação e condições instrumentais (ganho, banda passante, etc) tanto para a amostra quanto para o padrão, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\Phi = \Phi_{\text{ref}} \frac{\eta^2}{\eta_{\text{ref}}^2} \frac{I}{A} \frac{A_{\text{ref}}}{I_{\text{ref}}} \quad (2)$$

Onde:

$\Phi_{\text{ref}}$ : rendimento quântico da substância de referência.

$I$ : intensidade da fluorescência integrada

$A$ : absorvância no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de excitação

$\eta$ : índice de refração

Idealmente deve-se fazer uso de condições ópticas finas, em que os valores de absorvância se encontrem no intervalo de 0,02 e 0,05, para que se evite efeito de filtro, que é causado pela atenuação significativa da radiação de excitação e de emissão por conta de auto-absorção no caminho óptico percorrido pela radiação na cubeta onde se encontra a solução analisada. Nessa faixa de absorvância também se garante resposta linear (OMARY, 1999).

Quanto mais próximo de 1 o valor do rendimento quântico, melhor é o

desempenho radiante do luminóforo, pois será necessária uma menor intensidade de radiação de excitação e, por consequência, uma menor quantidade de marcador para que se atinja uma quantidade satisfatória de fótons emitidos.

## 2.3 Pontos Quânticos de Grafeno

O grafeno passou a despertar o interesse da comunidade científica quando P. Wallace (em 1947) realizou um estudo teórico de suas propriedades, tendo sua primeira publicação realizada no ano seguinte pelos pesquisadores Ruess e Vogt. Em 1962, o pesquisador Hofmann e seus colaboradores realizaram o isolamento de grafeno por meio da redução do óxido de grafeno na presença de hidrazina (BACON, 2014).

Apesar de promissora, as descobertas desses pesquisadores não foram revisitadas por diversos anos, até que quase duas décadas depois, os pesquisadores Geim e Novoselov, da Universidade de Manchester, realizaram o isolamento de grafeno a partir de grafite pirolítica de elevado grau de orientação ou HOPG (do inglês *highly oriented pyrolytic graphite*). Essa descoberta foi a precursora de diversos estudos que viriam a ocorrer nos anos seguintes. Os avanços nas pesquisas sobre o grafeno empreendidos pelos pesquisadores Geim e Novoselov levaram a suas premiações em 2010 com o Prêmio Nobel de Física (BACON, 2014).

Os pontos quânticos de grafeno (*graphene quantum dots* - GQDs) são nanofolhas isoladas de grafeno, geralmente com dimensões inferiores a 100 nanômetros, e que tem características peculiares (ópticas e eletrônicas) em função do confinamento quântico. Esses nanomateriais de carbono tendem a ser altamente estáveis em água (na forma de dispersão coloidal) sendo capazes de interagir com outras espécies químicas, tornando esses componentes atrativos para áreas de ciência e tecnologia, por exemplo na detecção de componentes químicos e biológicos e em marcação química (BACON, 2014).

O confinamento quântico ocorre quando os elétrons da banda de condução e os buracos na camada de valência são confinados espacialmente. Desta forma, observa-se uma redução na energia de transição e consecutivamente, um aumento na energia de condução da banda de valência (TRWOGA, 1998). Os efeitos de confinamento quântico são significativos para sistemas em que o raio de Bohr das partículas de metal e semicondutoras são menores do que seus raios de Bohr para o



excíton (cerca de 1 a 5 nm), no entanto esse efeito pode ser comumente observado em nanomateriais com dimensões superiores (MURPHY, 2002).

No mesmo contexto, excíton pode ser definido como a interação entre o par elétron-buraco, cuja recombinação dá origem ao fenômeno de emissão luminescente nos semicondutores (OLIVEIRA, 2005). O excíton para o grafeno têm um diâmetro infinito de Bohr. Sendo assim, fragmentos de grafeno de qualquer tamanho mostrarão efeitos de confinamento quântico. A banda de absorção mais significativa para os pontos quânticos de grafeno ocorre na faixa de 230 nm, que é relacionada à sua transição eletrônica do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ . No entanto, a presença de grupos funcionais nas bordas dos GQDs pode modificar suas características de absorção e afetar sua fotoluminescência com deslocamentos batocrômicos ou hipsocrômicos (LI, 2015). Os pontos quânticos de grafeno têm eficiência quântica que varia de perto de 1 % até 20 % em função da presença de grupos funcionais nas bordas (funcionalizações).

## 2.4 Derivados do núcleo benzotiadiazola

O núcleo benzotiadiazola (Figura 2) é muito utilizado em pesquisas que envolvam tecnologias ópticas e de geração de energia, uma vez que modificações racionais nesse heterociclo leva facilmente a compostos com características luminescentes variadas (BOUFARD, 2008). Atuando como aceptor de elétrons em estruturas  $\pi$  conjugadas, os seus derivados passam a ser de interesse para diversos campos da fotoquímica. Além disso, oferecem como vantagem seu elevado potencial de redução e afinidade eletrônica, característica essa que influencia nos níveis HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta) e LUMO (orbital molecular desocupado de energia mais baixa) e se relacionam diretamente com os potenciais de redução e oxidação ou com a energia do início dos espectros de absorção (NETO, 2013).

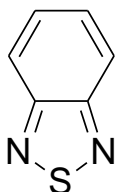


Figura 2: Estrutura molecular do núcleo benzotiadiazola.

Uma das formas mais fáceis de obtenção de derivados de 2,1,3-benzotiadiazola fotoluminescentes, com conjugação  $\pi$ -estendida, é por meio de reações de acoplamento C-C no intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola, conforme Figura 3 (NETO, 2013).

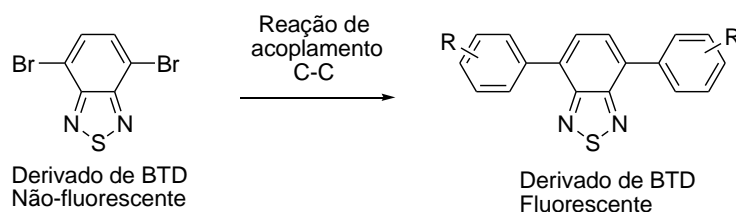


Figura 3: Obtenção de derivados de BTDA fluorescentes via reações de acoplamento C-C.

Devido às propriedades luminescentes dessa estrutura molecular, essa vem sendo utilizada como núcleo (*core*) de luminóforos aplicáveis aos campos de biomedicina (PAZINI, 2017), química analítica e optoeletrônica (PAZINI, 2018; SUKHIKH, 2019). Já no campo da impressão por jato de tinta, compostos com núcleo a base de benzotiadiazola vem sendo reportados na utilização em projetos de otimização de painéis solares (LIN, 2012) e como marcador de segurança (POLLITO, 2017).

## 2.5 Colorimetria

Corantes são caracterizados pela sua capacidade de absorver ou emitir fótons no espectro visível e vem sendo utilizados desde o período pré-histórico, conforme evidências encontradas em cavernas na Europa, África e na China. Os desenhos pintados nas paredes dessas cavernas são os pigmentos sintetizados mais antigos conhecidos, sendo eles o Azul Egípcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), o Azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) e Roxo Han ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_4$ ) (ZOLLINGER, 2003).

A principal característica de identificação visual de uma tinta é a sua cor, que é definida com base na quantidade e da natureza do corante ou pigmento utilizado. Existem três principais fatores que influenciam na cor de uma tinta, sendo elas: i) tonalidade, que se refere ao comprimento de onda dominante da luz refletida; ii) luminosidade, que dita se a cor é percebida como escura ou clara e iii) saturação, que é determinada pela sua pureza. Quanto maior índice de saturação de uma cor,

mais bem definida a curva de absorção e mais intensa será a cor percebida (FAZENDA, 2009).

A maior parte das impressoras *inkjet* utiliza quatro cores: ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (K), em um sistema conhecido como CMYK. No caso de cores complexas e de tonalidades específicas, a CIE (*Comission Internationale d'Eclairage*) permite a representação por coordenadas das cores percebidas, utilizando modelos tais como o CIEL\*a\*b\*. Este é o modelo mais completo para definição das cores visíveis ao olho humano, através de coordenadas tridimensionais onde L\* representa a luminosidade (branco a preto), a\* representa a variação entre o verde e o vermelho e b\* entre o azul e o amarelo, conforme Figura 4 (GANESAN, 2010).

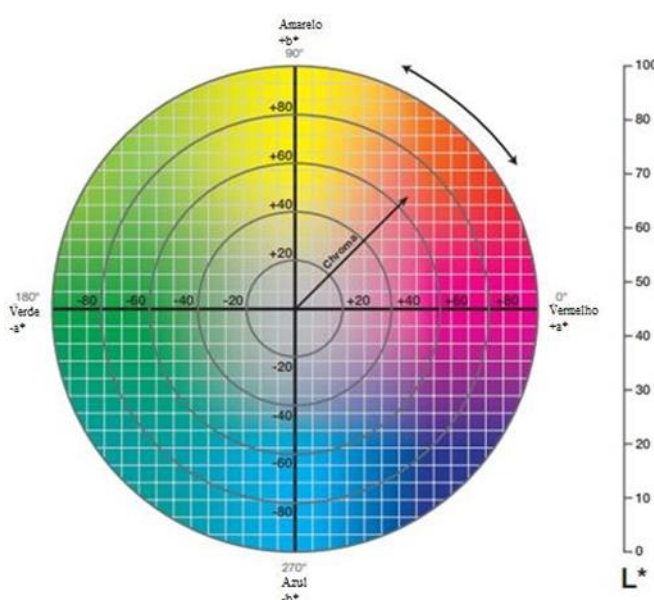


Figura 4: Espaço de cores CIEL\*a\*b\*.  
Fonte: X-RITE, adaptado.

## 2.6 Tintas de segurança

A composição básica de toda tinta consiste em resina, pigmento ou corante, solvente e aditivos. A resina é considerada o elemento estruturante não volátil da tinta e o seu papel na formulação é promover a aglomeração das partículas de pigmento. Devido às suas características individuais, o tipo de resina dá nome à tinta. Por exemplo, tintas acrílicas são aquelas que têm em sua composição resinas acrílicas de forma predominante. As resinas são obtidas a partir de derivados de petróleo ou sintéticos e são selecionadas de acordo com o grau de resistência e

durabilidade que se deseja obter no produto final (HARE, 1994).

Características como viscosidade, tensão superficial, densidade e pH da tinta são parâmetros importantes tanto no processo de impressão como em relação às interações entre a tinta e o papel (REFIMAT, 2019). A formação do filme de tinta está intimamente relacionada com o mecanismo de polimerização da resina, embora possa ser influenciada por outros componentes do sistema, tais como pigmentos e agentes retardantes ou secantes (HARE, 1994).

As resinas acrílicas termoplásticas possuem propriedades ótimas para compor formulações de tintas líquidas e pastosas, sendo utilizadas principalmente como base para lacas acrílicas aplicáveis ao mercado de tintas automobilísticas. Uma das grandes vantagens é que as lacas acrílicas formam filmes após secagem ao ar, não envolvendo nenhuma mudança em sua natureza química (FAZENDA, 2009). Elas apresentam como característica uma baixa molhabilidade do substrato e dos pigmentos, que pode ser compensado por meio da incorporação, na formulação, de pequena quantidade de monômeros contendo grupos carboxila, hidroxila ou amina.

Com o apelo ambiental crescente, vem se propondo, como opção o uso da resina na forma de emulsão aquosa, com o objetivo de eliminar a presença de solventes orgânicos na composição da tinta. Além do benefício ao meio ambiente, a utilização de emulsões também é economicamente atrativa e socialmente responsável (FAZENDA, 2009).

Além da utilização de uma resina específica, para a obtenção de características na tinta produzidas, se pode empregar os sistemas denominados bicomponentes. Nesse cenário, as resinas poliuretânicas mostram-se como relevantes, visto que uma elevada gama de polímeros é capaz de reagir com os grupos isocianatos, conferindo à tinta maior resistência à luz e ao intemperismo (STOYE, 1998).

A maior parte das reações de polimerização são realizadas em meios ácidos, com correção do pH para neutro ao final do processo. Para tal, tradicionalmente utiliza-se solução tampão, que tem por objetivo controlar o pH da tinta, de forma a favorecer os tempos de secagem, efeito visual e grau de polimerização. Exemplos de substâncias que podem ser utilizadas para este fim são o bórax, o acetato de sódio, o bicarbonato de sódio, os fosfatos ácidos, a amônia dentre outros (FAZENDA, 2009).

Quando se fala de cor da tinta, existe uma distinção básica que deve ser realizada quanto ao elemento pigmentante. Corante é o nome dado à substância colorida, obtida a partir de fontes naturais, que é capaz de ser dissolvida em água. Já os pigmentos possuem maior versatilidade, pois podem ser obtidos por meio de rotas sintéticas, porém são incapazes de serem dissolvidos em água, ficando apenas em dispersão. Sendo assim, para garantir a estabilidade da mistura com pigmentos são empregados elementos tais como solventes que atuam como co-surfactantes (miscíveis com o pigmento e com água), surfactantes, estabilizantes, dentre outros (CASQUEIRA, 2008).

Tintas e vernizes a base de água apresentam como vantagem seu custo reduzido, baixo índice de volatilidade e fácil adaptação a diferentes tipos de impressoras e substratos. No entanto, tais características são contrabalanceadas pelo fato de serem compatíveis com uma gama menor de resinas e necessitarem de um tempo maior para secagem, visto que a mesma deve secar naturalmente por exposição ao ar, não podendo ser acelerada por técnicas como secagem com radiação UV ou por feixe de elétrons (PILZ, 2004).

## **2.7 Impressão por jato de tinta (*inkjet*)**

A decisão quanto à escolha da técnica de impressão a ser empregada em um projeto depende da aplicação do produto e grau de detalhamento que se deseja alcançar.

As tintas inkjet, dependendo do veículo e do mecanismo de secagem, podem ser classificadas em quatro grupos principais: base aquosa (a), base solvente (b), por mudança de fase (c) e cura por radiação UV (d). As características de uma tinta inkjet devem atender às propriedades específicas da impressora na qual será utilizada, para que se garanta uma operação nas condições ótimas e para que seja evitado o “problema da primeira gota”, que é o entupimento do bico ejetador devido ao ressecamento da tinta por conta da exposição ao ar. Tradicionalmente, uma tinta inkjet deve ter viscosidade próxima a 2 cP, no entanto impressoras podem ser desenhadas para operarem com tintas com viscosidade de até 100 cP. Nesses casos, utilizam-se aditivos poliméricos para potencialização da aderência (tack) da tinta no papel, em conjunto com aditivos que tenham como propósito limitar a expansão da cadeia polimérica, e, como reflexo, a viscosidade da tinta (CALVERT, 2001).

Se forem usadas tintas líquidas, o processo de secagem ocorre por evaporação e absorção. O processo de evaporação pode ser acelerado pela aplicação de calor ou unidade de secagem UV (CALVERT, 2001).

a) Tintas aquosas (ou tintas base água): predominantes nas impressoras usadas em escritórios e de uso doméstico e têm como vantagem serem econômicas e ambientalmente amigáveis por não usarem solventes orgânicos. Contudo, a aplicação industrial dessas tintas é relativamente limitada. Tintas aquosas necessitam de substratos porosos ou especialmente tratados de modo a originarem impressões duráveis, pois apresentam dificuldade de adesão a substratos não porosos. Além disso, muitas das cabeças de impressão do tipo piezoelétricas usadas na indústria são incompatíveis com as formulações de tinta base água (FAZENDA, 2009).

b) Tintas a base de solvente orgânico (ou apenas tintas base solvente): possuem compatibilidade com uma larga gama de substratos, baixo tempo de secagem, capacidade de produção de impressos de alta definição e durabilidade. As principais desvantagens desse tipo de tinta são as emissões geradas, necessidade manutenção frequente dos dispositivos usados para impressão e possibilidade de obstrução dos bicos ejetores ocasionada pela alta velocidade de secagem.

De forma genérica, é informado site HP Plotter a formulação das tintas fornecidas em seus cartuchos, conforme apresentado no Quadro 2.

<b>Componente</b>	<b>Função</b>	<b>Concentração</b>
Água deionizada	Meio de dispersão	60 % - 90 %
Solvente solúvel em água	Umectante; controle de viscosidade	5 % - 30 %
Corante ou pigmento	Produzir efeito visual (cor)	1 % - 10 %
Surfactante	Molhabilidade; penetrabilidade	0,1 % - 10 %
Biocida	Prevenir crescimento biológico	0,05 % - 1 %
Solução tampão	Controle de pH	0,1 % - 0,5 %
Outros aditivos	Agente quelante; antiespumante; opacificante; entre outros	> 1 %

Quadro 2: Composição básica de tinta inkjet base aquosa.

Fonte: HP Plotter, adaptado.

De forma mais objetiva, uma possível formulação para tinta *inkjet* foi proposta por ATTIA (2015), onde foram utilizados os seguintes percentuais: 8 % de pigmento em dispersão, 10% de etilenoglicol, 10 % de glicerol, 5% de uréia, 4 % de álcool polivinílico (PVA) e 63 % de água deionizada. Esses componentes foram misturados, agitados em agitador ultrassônico a 100 RPM por 10 minutos até obtenção de uma mistura homogênea, tendo o pH ajustado entre 7 e 9. A mistura final foi então filtrada em peneira com poros de 8 µm e adicionadas à impressora HP DeskJet 1050. No entanto, a formulação apresentada não conta com nenhum tipo de verniz, o que pode ser um limitante caso o impresso precise ter resistência superficial.

Outra proposta consistiu em uma mistura com 2 % de pigmento fluoróforo, 10 % de resina, 12 % de butilglicol, 5 % de 2-pirrolidona, 60 % de metiletilcetona (MEK) e 11 % de gama butirrolactona. Essa mistura foi agitada e filtrada com filtros de 0,45 µm e 0,20 µm de porosidade e adicionados à impressora EPSON P50 (IRANI, 2018).

E ainda, tem-se a abordagem utilizada pela Universidade de Wuhan (2016), para pontos quânticos de grafeno, utilizando as seguintes proporções: 15 - 35 % de dispersão de pontos quânticos de grafeno, 20-40% de solvente (álcool), 20 - 55 % de resina a base de água e 3 - 5 % de surfactante. Nessa formulação foi utilizada a resina acrílica e como surfactante, polivinilpirrolidona.

c) Tintas de cura por radiação UV: de forma a contrabalancear as características indesejáveis das tintas do tipo base solvente, pode-se substituir, na composição, a resina do tipo secagem por evaporação ou por oxipolimerização por resinas de cura com UV. Essas resinas são utilizadas com o objetivo de manterem o líquido estável até serem curadas por meio de radiação UV, resultando em uma instantânea polimerização da tinta adicionada ao suporte (substrato). No entanto, as desvantagens são o elevado custo, a necessidade de instalação do equipamento de cura UV e limitações em aplicações que envolvam contato com alimentos (FAZENDA, 2009).

d) Mudança de fase: As tintas sólidas com capacidade de aplicação via fusão a quente. Estas são as tintas de mudança de fase, conhecidas como tintas *hot melt*. Suas desvantagens são a falta de durabilidade e a fraca resistência à abrasão. As tintas de mudança de fase são atualmente usadas na impressão de códigos de barras

em substratos não porosos.

### 2.7.1 Impressão inkjet comparada à impressão offset

A tecnologia de impressão *inkjet* pode ser fundamentalmente descrita como a ejeção de gotas de um fluido, digitalmente controlada, a partir da cabeça de impressão para um substrato. Essa tecnologia é, normalmente, classificada em duas categorias principais: fluxo contínuo e sob demanda (*drop-on-demand* - DOD), podendo estas serem divididas em diversas subcategorias, dependendo das diferentes técnicas usadas para gerar e depositar a gota de tinta, conforme Figura 5.



Figura 5: Categorias e subcategorias da tecnologia de impressão *inkjet*.

Na tecnologia de impressão *inkjet* de fluxo contínuo, as gotas são formadas constantemente, contudo, apenas algumas são depositadas no substrato, de acordo com a arte a ser impressa. Em contraponto, na tecnologia DOD as gotas de tinta são ejetadas somente no momento da impressão.

Já a impressão *offset* (Figura 6) é um processo que consiste da interação entre água e gordura, sendo esse processo indireto. Neste, a imagem é transferida da matriz para a blanqueta (rolo de impressão) e então para o substrato. A arte é predefinida e é gravada na forma de negativo na chapa ou matriz *offset*.



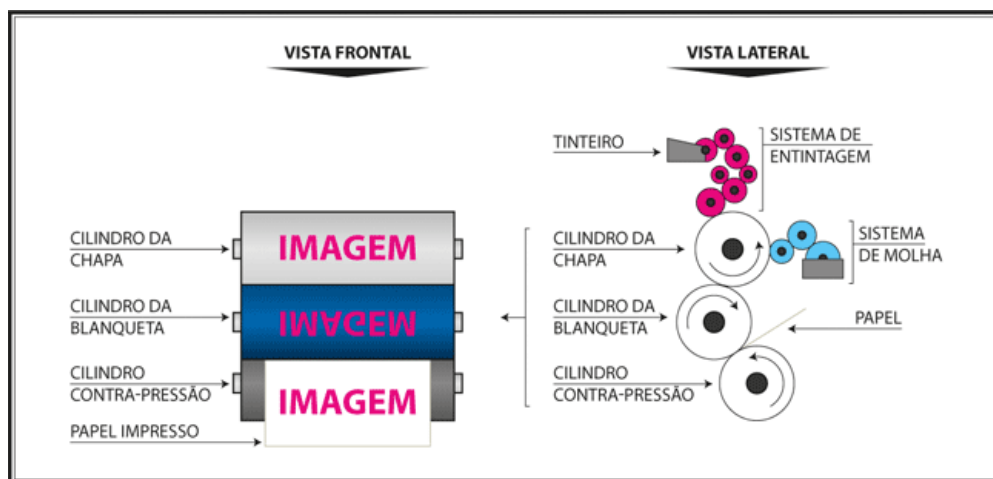


Figura 6: Esquema do sistema de impressão offset.  
Fonte: site ExpoPrint 2018.

## 2.8 Interação substrato tinta

Durante a concepção de uma formulação de tinta deve-se conhecer o tipo de substrato na qual a mesma será aplicada. Isso porque a aderência da tinta ao substrato é altamente influenciada por variáveis tais como lisura, porosidade, pH e composição química. Além disso, ao preparar a tinta, deve-se atentar ao tamanho das partículas inseridas no sistema, levando em consideração o diâmetro do bico dosador da cabeça de impressão (unidade formadora de gota).

Quando se utiliza como substrato papéis e papelão (revestidos ou não) os principais parâmetros considerados são a lisura e a porosidade. Um papel mais liso é aquele com superfície mais regular, que permite um maior detalhamento na impressão, ou seja, melhor imprimibilidade. Para se obter a lisura ideal para cada tipo de produto, pode-se submeter o substrato tanto a tratamentos mecânicos, onde pode ser citado a calandragem, ou até mesmo a aplicação de *coatings*. Já a porosidade ou permeância envolve a capacidade do papel ou papelão de absorver e ancorar a tinta. Sendo assim, o tamanho e distribuição dos poros no substrato influencia diretamente na resistência e durabilidade do impresso.

Já para o caso de substratos sintéticos, tais como os largamente utilizados no setor de embalagem e identificação, como polietileno, polipropileno, poliéster, policarbonato, PVC e vinil, a principal variável que define a imprimibilidade é a diferença entre a energia superficial do polímero e a tensão superficial da tinta líquida. Para garantir uma boa capacidade de impressão, é necessário que tenham

níveis compatíveis de tensão superficial e energia superficial. Desta forma, a tensão superficial da tinta deve ser menor que a energia superficial do substrato (BRANCHER, 2019).

De acordo com a página HP Plotter, os cartuchos de impressoras jato de tinta são produzidos utilizando corantes ao invés de pigmentos, devido à sua alta solubilidade em água e por possuir tradicionalmente cores vibrantes. Segundo essa mesma fonte, a solidez à luz das imagens formadas pela impressão a jato de tinta é resultado da adição de pelo menos um dos seguintes sais tanto nas tintas e/ou na camada superficial do substrato: iodeto de potássio, iodeto de sódio, tiosulfato de sódio, tiosulfato de potássio ou tiocianato de sódio.

Ao se formular uma tinta de impressão, devem ser considerados todos os elementos de projeto, desde os parâmetros de controle operacional, definidos a partir das configurações da impressora, até o tipo de arte que se deseja estampar. Desta forma, uma formulação de tinta deve preencher os seguintes requisitos: i) Viscosidade e tensão superficial adequadas, de modo a originar estabilidade do fluxo, elevada densidade óptica e uniformidade do ponto; ii) Tempo de secagem reduzido, de forma a evitar a sobreposição de pontos na impressão, que leva a uma falha na definição da imagem.

## **2.9 Solidez à luz**

Existem dois métodos para determinação da estabilidade à luz de uma tinta em termos de padrões. Um deles é aquele realizado sob luz solar, ou seja, em condição natural, e o outro é aquele realizado com dispositivo de teste com lâmpada de arco de xenônio, com uso de filtro, em que os resultados são avaliados de acordo com a comparação do desbotamento da Escala de Lã Azul (BWS - Blue Wool Scale), que atende às normas internacionais BS EN ISO 105 – F08 e BS EN ISO 105-B (série) e BS 1006 UK- TN em relação a Escala de Cinza. O ensaio com iluminação artificial também é conhecido como envelhecimento acelerado e tem seus parâmetros de exposição determinados de acordo com normas técnicas, sejam elas de caráter nacional ou internacional, que tem como principais variáveis a temperatura, umidade e período de exposição, que irão ditar a exposição a ambientes mais ou menos agressivos (por exemplo, aplicação em ambientes internos ou externos). Exemplos de normas aplicáveis são a “NBR ISO 12040:

Tecnologia gráfica - Impressos e tintas de impressão - Avaliação da solidez à luz por meio de luz de arco de xenônio filtrada” e “ASTM D3424: *Standard Practice for Evaluating the Relative Lightfastness and Weatherability of Printed Matter*”, tendo como apoio a norma técnica “ASTM G155: *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light*”, que versa sobre a operação do equipamento.

A luminosidade da lâmpada de arco de xenônio, ao passar por um filtro, reproduz as condições de luz solar, ao emitir radiação em faixa compreendendo o intervalo de 300 a 800 nm, o que inclui comprimentos de onda na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho, apresentando temperatura de cor de 6.500 K. A temperatura da cor é modelada a partir da Lei do Deslocamento de Wien, com base no comprimento de onda de máxima emissão de radiação eletromagnética de corpo negro a partir da seguinte Equação 4, em que  $\lambda_{\text{máx}}$  é o comprimento de onda (em metros) onde a intensidade máxima da radiação eletromagnética, T é temperatura do corpo (em Kelvin) e b é uma constante de proporcionalidade ( $2,8977685 \times 10^{-3}$  m K).

$$\lambda_{\text{máx}} = \frac{b}{T} \quad (3)$$

Com base na Equação 3 pode-se verificar uma relação inversa entre a temperatura de um corpo negro e o comprimento de onda onde será encontrado seu valor máximo de emissão de radiação. Conforme Figura 7 e considerando a temperatura de 6.500 K, tem-se então que o comprimento de onda de emissão máximo da lâmpada de xenônio utilizada é de aproximadamente 446 nm.

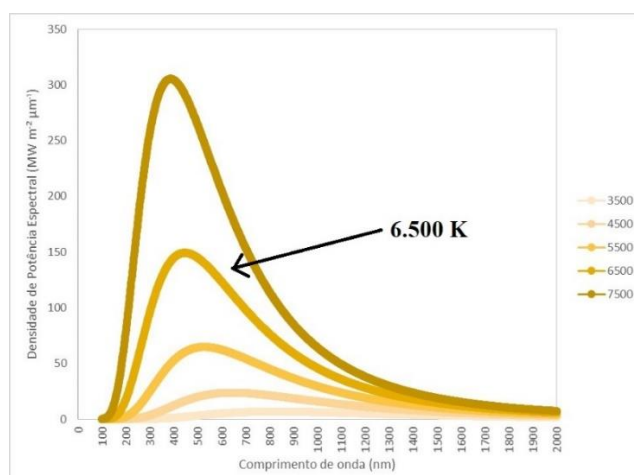


Figura 7: Curva de emissão de radiação eletromagnética em função da temperatura da cor.

Substâncias absorventes de UV (filtros) podem ser adicionadas na formulação da tinta em casos que se deseja atingir altos índices de solidez à luz. Assim sendo, os raios solares, que entram em contato com o impresso, são absorvidos pelo absorvente de UV antes de atingirem o pigmento ou ligante, aumentando a resistência do filme de tinta à luz.

A solidez à luz das películas de tinta impressas é expressa pela alteração da sua aparência colorimétrica em comparação com amostras padrão de escala de lã azul. Neste método, as amostras impressas são gradualmente submetidas ao processo de descoloração simultaneamente com a escala de lã azul, que tem como parâmetro de desgaste a Escala de Cinza, que atua como padrão de comparação. Entende-se que foi atingida a escala quando o nível de desbotamento da amostra se equipara ao nível de desbotamento de um determinado tecido de lã azul padronizado à Escala de Cinza 3. Conforme ilustrado na Figura 8, esta escala de cores consiste em tiras de tecido de lã coloridas com 8 corantes azuis, que tem um aumento em sua resistência a luz crescente variando em uma escala de 1 a 8 (EMERICH, 2004).

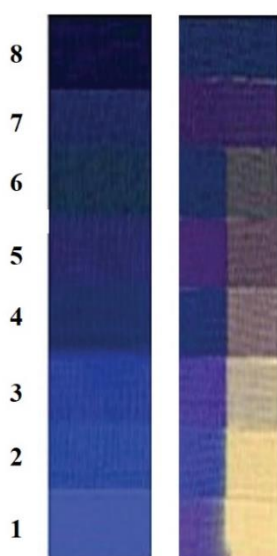


Figura 8: Escala de lã azul de 1 a 8 antes (esquerda) e após (direita) exposição parcial da tira à radiação luminosa.

Fonte: AYDEMIR, 2018 adaptado.

A escala de lã azul foi originalmente desenvolvida para caracterização da resistência à luz em corantes têxteis. No entanto, passou a ser aceita como referência para testar uma variedade de materiais coloridos, incluindo tintas e impressos (AYDEMIR, 2018), onde os corantes utilizados em cada escala são definidos por norma técnica e são descritos no Quadro 3.

Escala	Tingimento	Resistência
1	Azul ácido 104	Muito pequena
2	Azul ácido 109	Pequena
3	Azul ácido 83	Moderada
4	Azul ácido 121	Relativamente boa
5	Azul ácido 47	Boa
6	Azul ácido 23	Muito boa
7	Azul solubilizado em tina 5	Excelente
8	Azul solubilizado em tina 8	Excepcional

Quadro 3: Escala de lã azul.

Fonte: Norma ABNT NBR ISO 12040 adaptado.

Já a Escala de Cinza trata-se de uma escala internacionalmente reconhecida para avaliação dos diversos graus de desgaste que um substrato pigmentado possa apresentar, conforme Figura 9.

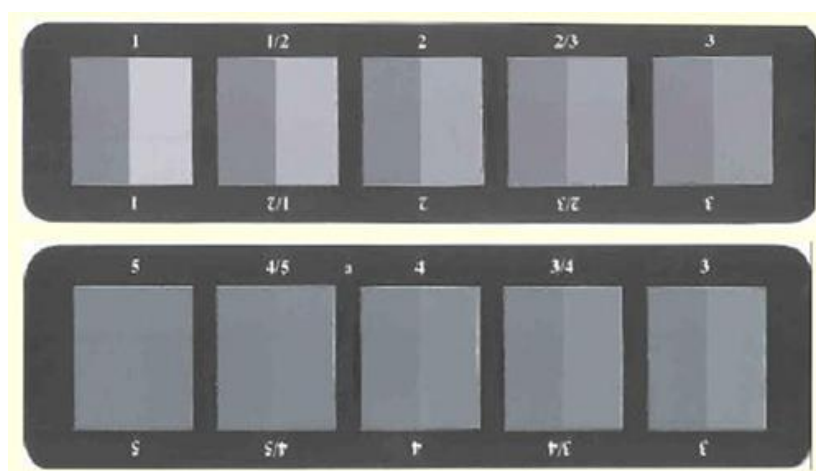


Figura 9: Escala de Cinza.

Existem diversos fatores ambientais que podem ocasionar um desgaste na coloração do impresso, sendo a umidade, o índice de insolação e a poluição os fatores mais críticos, conforme detalhado a seguir.

*Temperatura e umidade:* ao se atingir temperaturas mais elevadas, tem-se que a quantidade de umidade relativa na superfície do impresso passa a ser menor do que a umidade relativa do ar. À medida que a umidade do ar aumenta, a solidez à luz do impresso diminui. A taxa de umidade efetiva pode ser avaliada com tecido de algodão sensível à umidade pintado de vermelho azóico, com base na Escala de Lã Azul. Um baixo controle da umidade na câmara de envelhecimento pode levar a diferenças significativas no índice de desgaste do impresso, que pode levar a uma

reprovação equivocada, visto que sem o controle da umidade, o resultado final pode ser alterado em até quatro escalas (McLAREN, 1956).

*Poluição na atmosfera:* Em áreas industriais, o ar contém predominantemente sujeira e partículas de poeira. A presença desse material particulado no ambiente de armazenamento e produção pode levar a uma contaminação na impressão. Por exemplo, o dióxido de enxofre presente no ar afeta os pigmentos que contêm cromo. Assim, a resistência da tinta à luz é reduzida (AYDEMIR, 2018).

Além dos fatores ambientais, uma falta de controle efetivo da qualidade da tinta, do substrato e do impresso, pode inserir novas variáveis no sistema, tais como:

*Condição de pH do substrato de impressão:* substâncias ácidas ou básicas dissolvidas na tinta, seja por contaminação no preparo ou por contaminação do substrato, podem ocasionar a degradação do pigmento e reduzir sua resistência à luz (AYDEMIR, 2018). Além disso, papéis mais ácidos tendem a necessitar de um tempo maior para secagem.

*Espessura da película de tinta:* A impressão de um filme muito fino de tinta sobre o substrato leva a um desgaste prematuro do impresso, visto que a concentração do pigmento será menor. Já uma espessura muito elevada, pode afetar o tempo de secagem e a resistência à abrasão do impresso, uma vez que a ancoragem da tinta no substrato é reduzida (ZJAKIC, 2011).

*Mistura de pigmentos:* Se a tinta tem na sua formulação mais de um pigmento, é possível que cada pigmento desbote em graus diferentes. Essas diferentes tendências de desbotamento dos pigmentos podem fazer com que a tinta passe a assumir, com o tempo, uma coloração diferente da original.

### **3 Materiais e métodos**

#### **3.1 Materiais**

O papel de filtro utilizado foi o Papel Filtro Qualitativo Whatman 542 e a membrana de diálise (3,5 kD) foi obtido da Spectra/Por 7, MWCO. A tinta pastosa verde foi fabricada pela empresa SICPA e o verniz incolor pela empresa Sellerink. Os vernizes acrílicos brilhante e fosco foram adquiridos da Acrylex e o verniz poliuretânico, cedido pela empresa Adexim Comexim.

### 3.2 Reagentes

A água ultrapura utilizada nas diluições foi obtida de um sistema Milli-Q grau A10 (Milipore, EUA). Todos os reagentes listados abaixo são de grau analítico. A acetona, polivinilpirrolidona, diclorometano, monohidrocloreto de L-histidina monohidratado e L-glutathione reduzida (GSH), foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich. O citrato de sódio foi obtido da empresa VETEC. O etilenoglicol e a metiletilcetona foram obtidos através da empresa LabSynth. O ácido acético e o iso-octano foram obtidos através da empresa Neon. O cloreto de sódio e o tolueno foram adquiridos da empresa Alphatec. O carbonato de sódio foi adquirido da empresa Cromoline, o álcool etílico da empresa Biotec, a Sacarose da empresa Proquimicos e o fosfato de sódio dissódico dihidratado da empresa Êxodo Científica.

### 3.3 Marcadores

Os pontos quânticos de grafeno foram obtidos do LEEA-PUC-Rio sendo estes produzidos por meio de metodologia descrita por Toloza (2016), em que 0,1 g de ácido cítrico ou a mistura composta de 1 g de ácido cítrico e 0,3 g de um agente funcionalizador (L-glutathione ou tioureia) foram fundidos, por aquecimento em copo Becker, até que o material fundido atingisse coloração caramelo. Essa mistura líquida aquecida (em torno de 240 °C) foi vertida num copo Becker contendo 50 mL de água deionizada. Algumas dessas partidas foram posteriormente dializadas por 24 h. OS GQDs funcionalizados foram denominados como GQDs-GSH quando feitos na presença de L-glutathione e de GQDs-TIO quando obtidos na presença de tioureia.

As benzotiadiazolas identificadas como BTD-01 e BTD-02 foram cedidas pelo Laboratório de Síntese Orgânica e Química Fina da PUC-Rio sendo estes obtidos através da síntese descrita por Mancilha (2006), no caso do BTD-01, e por Mancilha (2011) e Pazini (2017) no caso do BTD-02. As estruturas e algumas características desses compostos são indicadas na Figura 10.

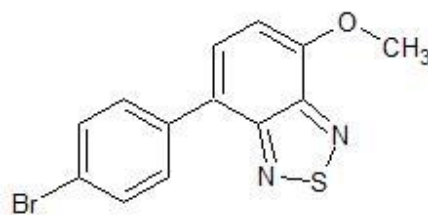


ID: BTD-01

Fórmula molecular:  $C_{18}H_{10}F_2N_2S$ Massa molar:  $324,3472 \text{ g mol}^{-1}$ 

Coloração visível: verde fluorescente

Coloração (UV): azul



ID: BTD-02

Fórmula molecular:  $C_{13}H_9BrN_2O_5$ Massa molar:  $321,1924 \text{ g mol}^{-1}$ 

Coloração visível: verde fluorescente

Coloração (UV): verde

Figura 10: Estrutura dos compostos BTD-01 e BTD-02.

### 3.4 Misturas

#### 3.4.1 Suor artificial alcalino

O suor artificial alcalino foi obtido através da mistura de 0,5 g de Você quis dizer: monohidrocloreto de L-histidina monohidratado, 5,0 g de cloreto de sódio e 2,5 g de fosfato dissódico dihidratado. A mistura foi avolumada a 1,0 L e o pH corrigido para  $8,0 (\pm 0,2)$  utilizando hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

#### 3.4.2 Suor artificial ácido

O suor artificial ácido foi obtido através da mistura de 0,5 g de Você quis dizer: monohidrocloreto de L-histidina monohidratado, 5,0 g de cloreto de sódio e 2,2 g de fosfato dissódico dihidratado. A mistura foi avolumada a 1,0 L e o pH corrigido para  $5,5 (\pm 0,2)$  utilizando hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

#### 3.4.3 Combustível B

Formulado com base na norma ISO 1817, é composto por uma mistura de duas componentes, nas proporções de 70 % v/v de iso-octano e 30 % v/v de tolueno.



### 3.5 Amostras

#### 3.5.1 Tintas pastosas

Para definir se seria viável a incorporação dos pigmentos em tintas comerciais foram testadas tintas pastosas de diferentes naturezas. Para garantir a miscibilidade das componentes, a tinta pastosa foi diluída a 1% m/m, para reduzir sua viscosidades. As tintas utilizadas foram a tinta offset verde, produzida pela SICPA, e o verniz incolor produzido pela Sellerink.

#### 3.5.2 Tintas líquidas

Para definição da formulação a ser utilizada nos ensaios de desempenho foram utilizados, em um ensaio preliminar, três tipos de resina: acrílica brilhante (base água), acrílica fosca (base solvente) e poliuretânica (base água), sendo as duas primeiras fabricadas pela Acrylex e a última pela Adexim Comexim no Brasil.

Tendo como base os resultados dos ensaios exploratórios foram estabelecidas as composições para as tintas indicadas na Tabela 1.

Tabela 1: Formulação das tintas para fins de ensaio de desempenho.

Pigmento da formulação (concentração ou fator de diluição)	Pigmento em solução	Solvente	Resina	Surfactante (PVP 12,5%)	Umectante (Etileno glicol)
GQD-GSH (1:1000)	35 %	20 % (Água)	40 % (Poliuretânica)	4,5 %	0,5 %
BTD-01 ( $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> )	55 %	30 % (Acetona)	10 % (Acrílica)	4,5 %	0,5 %
BTD-02 ( $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> )	55 %	30 % (Acetona)	10 % (Acrílica)	4,5 %	0,5 %

### 3.6 Instrumentação

#### 3.6.1 Câmara de luz ultravioleta

Foi utilizada para avaliação visual das propriedades luminescentes das amostras, mediante excitação na faixa do ultravioleta tendo a lâmpada como comprimento de onda máximo o valor de 365 nanômetros (em inglês, *Blacklight Blue UV-A*). A câmara dispõe de isolamento para reduzir o impacto da iluminação externa na observação do fenômeno luminoso.

### 3.6.2 Estufa

Equipamento da marca Nova Ética, equipado com sistema de renovação e circulação de ar, utilizado no ensaio de resistência ao calor.

### 3.6.3 Espectrômetro de luminescência

Para a obtenção dos espectros de excitação e de emissão na faixa do UV e do visível foi utilizado o espectrômetro de luminescência Perkin-Elmer model LS 55 (usando  $1200 \text{ nm min}^{-1}$  de velocidade de varredura e  $10,0 \text{ nm}$  de banda espectral passante). Quando necessário foram utilizados filtros de densidade óptica (por reflexão) para atenuação de luminescência variando entre 50 até 99 % de redução na intensidade do sinal.

### 3.6.4 Espectrofotômetro de cor

O espectrofotômetro de cor utilizado foi o DATACOLOR SERIE 800, MODELO 850 (Figura 11). Esse equipamento é utilizado na especificação, formulação e controle da qualidade quanto as características de refletância e transmissão. Esse equipamento tem como fonte de iluminação uma lâmpada de xenônio pulsada filtrada D65, com intervalo de detecção nos comprimentos de onda de 360 a 700 nm, resolução de 2 nm e sistema de câmera para posicionamento da amostra.



Figura 11: Espectrofotômetro Datacolor 850.

### 3.6.5 Espectrofotômetro de cor portátil (iluminação ultravioleta)

Foram utilizados dois modelos de espectrofotômetros portatéis, sendo eles o KBA-NotaSys LabQMD e o KBA-NotaSys LabQMD-UEFO.

O primeiro instrumento foi utilizado para a determinação da coloração exibida pela amostra quando excitada na região do ultravioleta em termos de coordenadas de cor CIEL\*a\*b\* e LCh quando excitado a 365 nm.

Já o segundo instrumento (Figura 12) foi utilizado para a determinação dessa mesma emissão mediante exposição a radiação ultravioleta a 365 nm. No entanto, os resultados obtidos por esse equipamento são apresentados na forma de intensidade da emissão variando entre 400 e 700 nm, de forma análoga aos dados apresentados pelo espectrofotômetro de bancada, porém apresentando.



Figura 12: Espectrofotômetro LabQMD-UEFO.

### 3.6.6 Câmara de exposição a luz

A câmara de exposição à luz utilizada foi a ATLAS XENOTEST modelo 150S+ (Figura 13). O equipamento simula condições climáticas e de luminosidade diversas para expor um produto. As condições são selecionadas por meio do controle de temperatura e umidade relativa e luminância da lâmpada de arco de xenônio filtrado.

O método utilizado para realização dessa análise é baseado na norma técnica ABNT NBR ISO 12040:1999 – “Tecnologia Gráfica – Impressos e tintas de impressão – Avaliação da solidez à luz por meio de luz de arco de xenônio filtrada”. Esse método objetiva, conforme definição extraída da Norma, determinar a resistência do impresso aos efeitos de uma fonte fixa de luz (luz de arco de xenônio filtrada), sem influência direta do clima. No ensaio realizado, as amostras de tinta líquida, contendo pigmentos, e uma escala de Lã Azul foram expostas ao mesmo

tempo à luz de arco de xenônio, que emite radiação em frequência e intensidade similar aquela proveniente da luz solar ao atingir a superfície da Terra (6.500 K, com intervalo espectral aproximado de 300 a 800 nm), a uma temperatura de 45 °C e 60 % de umidade relativa, simulando condições climáticas encontradas em regiões de clima tropical.



Figura 13: Equipamento de determinação da solidez a luz.

A escala de Lã Azul, utilizada como parâmetro para avaliação do nível de degradação das amostras, foi fabricada pela empresa SDC Enterprises Limited, em atendimento às normas BS EN ISO 105-F08, B (série) e BS 1006 UK-TN. Já a Escala de Cinza foi fabricada pela Texcontrol, em acórdância com as normas técnicas ABNT NBR ISO 105-A02, ISO 105-A02, DIN EN 20105-A02 e ASTM D2616.

### 3.6.7 Aparelho de abrasão

Foi utilizado o aparelho PRÜFBAU Quartant Abrasion Tester (Figura 14) equipado com peso para atrito de massa aproximada de 650 g. Esse equipamento tem como princípio de funcionamento o atrito de duas amostras de composição conhecida, usualmente um impresso versus o substrato sem impressão, onde cada atrito (ida e volta do substrato sem impressão) representa um ciclo, podendo ser

configurado para até 100 ciclos. Para a finalidade desse trabalho, foram utilizados 100 ciclos.



Figura 14: Aparelho de abrasão e pesos padrão com e sem papel afixado.

### 3.7 Métodos

Para os ensaios utilizando tinta pastosa, optou-se por utilizar duas abordagens: uma formulação com tinta verde sem pigmento visível UV e uma com verniz incolor como base. A tinta pastosa verde foi diluída a 1 % com diclorometano, para verificar se a presença de pigmento visível poderia comprometer a visualização do efeito. A diluição foi realizada, pois a carga e viscosidade da tinta pastosa exigiriam a utilização de grandes quantidades de pigmento fluoróforo.

Para realizar o teste, todas as misturas foram agitadas, em agitador de tubos tipo Vortex. Foram preparados 10 mL de cada uma das tintas, permanecendo 2 mL em frasco de vidro para avaliação da estabilidade e os outros 8 mL utilizados para os ensaios de desempenho.

#### 3.7.1 Cor

Para verificação da coloração visível dos impressos contendo os pigmentos BTD-01 e BTD-02 foi utilizado o espectrofotômetro DATACOLOR SERIE 800, MODELO 850. A coloração do impresso foi obtida através das coordenadas L\* (variação do preto ao branco, também conhecido como claridade), a\* (variação do verde ao vermelho) e b\* (variação do azul ao amarelo). Esses parâmetros também podem ser utilizados quando se realiza a comparação de uma amostra com seu

padrão. Através da utilização de lâmpada UV de 365 nm, foram obtidas as coordenadas de cor da emissão luminescente na escala CIEL\*a\*b\*.

### 3.7.2 Resistência ao calor

A resistência das amostras ao calor foi realizada em estufa da empresa Nova Ética, expondo as amostras por períodos de 12, 24 e 72 h a uma temperatura de 60 °C. As amostras foram avaliadas em câmara de luz UV quanto a perda de luminescência.

### 3.7.3 Abrasão

Para execução desse ensaio foi utilizado o equipamento de Quartant Abrasion Tester. Para fins de avaliação foram executados três ciclos, cada um com 100 repetições, para avaliar o desgaste do impresso. O papel utilizado como agente abrasivo foi o papel fiduciário colado em peso padrão, com o lado mais áspero em contato com o impresso.

### 3.7.4 Resistência química

Para determinar a resistência química foram utilizados os parâmetros definidos no documento orientativo “*ICAO Technical report durability of machine readable passports v. 3.2*” e na norma técnica “*ISO/IEC 18745-1:2018 - test methods for machine readable travel documents (MRTD) and associated devices - part 1: physical test methods for passport books (durability)*”. Nos documentos normativos em questão é proposto que os impressos em passaportes devem resistir a uma série de produtos químicos para que seja garantida a segurança do documento. O propósito desse ensaio é determinar possíveis efeitos adversos decorrentes da contaminação do impresso. Nessa norma, é posto que mesmo após a exposição, deverá ser possível realizar a identificação do portador do documento, ou seja, as tintas devem manter suas propriedades.

#### 3.3.1.1 Contaminação de curto prazo

Amostras de impresso são expostas às substâncias listadas no Quadro 4, além da solução aquosa de amônia 20 % m/v, na vertical, por 60 s. Após esse período, a exposição é interrompida e as amostras deixadas em descanso para secagem em condições normais de temperatura e umidade. Como boa prática

para esse ensaio, todas as amostras expostas a soluções aquosas foram lavadas com água deionizada imediatamente após interrupção da exposição química. Esse procedimento visa evitar que o ataque químico continue ocorrendo mesmo após a remoção das amostras do meio, visto que não há evaporação da substância diluída na água durante a secagem.

Substância (T= 20 – 25 °C)	Concentração
Ácido acético (CH <sub>3</sub> COOH)	5 % m/v
Carbonato de sódio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	5 % m/v
Álcool etílico (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	60 % m/v
Etileno Glicol (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	50 % m/v
Sacarose (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	10 % m/v
Cloreto de sódio (NaCl)	5 % m/v
Combustível B *	Concentrado

\* de acordo com a norma ISO 1817.

Quadro 4: Contaminação de curto prazo.

Fonte: Norma ISO/IEC 18745-1, adaptado.

#### 3.7.4.1 Contaminação de longo prazo

O ensaio de contaminação de longo prazo objetiva simular contaminações de longo prazo, que se relacionam ao uso prolongado do documento. Diferente do teste reativo ao curto prazo, onde o objetivo é verificar a resistência do impresso a uma contaminação que pode ocorrer de maneira isolada e pontual, tem-se aqui a verificação da ação do intemperismo no passaporte. Nesse protocolo, o impresso é exposto às condições listadas no Quadro 6, que seguem metodologias específicas.

Ensaio	Referência normativa complementar
Névoa salina	Não aplicável
Suor artificial ácido	NBR ISO 105-E04:2014
Suor artificial alcalino	NBR ISO 105-E04:2014

Quadro 5: Contaminação de longo prazo.

Fonte: Norma ISO/IEC 18745-1, adaptado.

Para esse trabalho, apenas o método de exposição ao suor artificial foi

aplicado. O método de suor artificial prevê que um papel de filtro qualitativo tipo I (em conformidade com a norma ASTM E 832) deve ser encharcado com a mistura de suor preparada, e, em seguida, o excesso de suor deve ser removido do papel, deixando o mesmo suspenso por um período de 10 s. A seguir, o papel encharcado é deixado sobre uma superfície plana não absorvente (placa de vidro) por 60 s, para estabilização.

Após a preparação do papel de filtro, o mesmo, ainda úmido, foi utilizado para envolver as amostras de impresso. As amostras foram então seladas em uma bolsa plástica e colocadas sob um peso de 5 kg e mantidas a uma temperatura de 20 a 25 °C por 24 h.

Finalizado esse período, os impressos foram removidos do envoltório e deixados em suporte para secagem por 24 h em condições normais de temperatura e pressão.

### 3.7.5 Avaliação dos resultados

De forma a normalizar os parâmetros de avaliação nos ensaios de avaliação visual (resistências químicas e abrasão) foi utilizada a escala ordinal indicada no Quadro 6. Em todos os ensaios foi considerado o nível 3 como um resultado tolerável e o nível 4 ou superior como um resultado satisfatório.

Escala	Descrição
5	Sem alterações
4	Alterações mínimas (menor do que 10 %)
3	Alterações moderadas (entre 10 e 50 %)
2	Alterações maiores (maior do que 50 %)
1	Desaparecimento do elemento

Quadro 6: Escala arbitrária para avaliação dos ensaios visuais.

### 3.7.6 Tratamento dos dados

Os tratamentos estatísticos descritos nessa seção levam em conta o fato de que os resultados para os ensaios realizados seriam quantitativos. Em casos onde são os resultados observados são expressos na forma de uma variável qualitativa ordinal, comumente são associados números às diversas categorias utilizadas na medição, segundo as quais a variável pode ser então classificada. Por exemplo,



podemos ter 1 para bom, 2 para muito bom e 3 para ótimo. A opção nesse trabalho foi ranquear as amostras de 1 a 5, conforme o Quadro 6, com a classificação dos valores arbitrários atribuídos em postos.

### 3.7.6.1 Teste de Shapiro-Wilk

O teste de Shapiro-Wilk tem como objetivo estabelecer se uma determinada amostra pertence a uma população normal, sendo aplicável a pequenas amostras.

Para tal, as seguintes etapas devem ser seguidas:

Hipótese a ser testada:

$H_0$ : os dados seguem uma distribuição normal

$H_1$ : os dados não seguem uma distribuição normal

1ª etapa: Ordenar as amostras de forma crescente, tal que  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$

2ª etapa: Calcular a variância amostral através da equação:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (4)$$

3ª etapa: Calcular o valor de b, através da equação aplicável, tal que:

- Se n for par:

$$b = \sum_{i=1}^{n/2} a_{n-i+1} \times (y_{n-i+1} - y_i) \quad (5)$$

- Se n for ímpar:

$$b = \sum_{i=1}^{(n+1)/2} a_{n-i+1} (y_{n-i+1} - y_i) \quad (6)$$

Onde “a”<sub>i</sub> trata-se de uma constante tabelada para o teste de Shapiro-Wilk, conforme Figura 15.

n=	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
a1	0,7071	0,7071	0,6872	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251
a2			0,1677	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318
a3					0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460
a4							0,0561	0,0947	0,1224	0,1429	0,1586	0,1707	0,1802
a5									0,0399	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240
a6											0,0803	0,0539	0,0727
a7													0,0240

Figura 15: Tabela de  $a_i$  para o Teste de Shapiro-Wilk para tamanhos de amostra de 2 a 14 elementos.

4ª etapa: Em seguida calcula-se o valor de  $W_{calc}$  através da equação:

$$W_{calc} = \frac{b^2}{s^2} \quad (7)$$

Como critério de decisão, temos que se o valor de  $W_{calc}$  for inferior ao valor tabelado (Figura 16), rejeita-se a hipótese de normalidade ao nível  $\alpha$  de significância.

Tamanho da amostra (n)	Nível de significância ( $\alpha$ )								
	0,01	0,02	0,05	0,10	0,50	0,90	0,95	0,98	0,99
3	0,753	0,756	0,767	0,789	0,959	0,998	0,999	1,000	1,000
4	0,687	0,707	0,748	0,792	0,935	0,987	0,992	0,996	0,997
5	0,686	0,715	0,762	0,808	0,927	0,979	0,986	0,991	0,993
6	0,713	0,743	0,788	0,826	0,927	0,974	0,981	0,986	0,989
7	0,730	0,760	0,803	0,838	0,928	0,972	0,979	0,985	0,988
8	0,749	0,778	0,818	0,851	0,932	0,972	0,978	0,984	0,987
9	0,764	0,791	0,829	0,859	0,935	0,972	0,978	0,984	0,986
10	0,781	0,806	0,842	0,869	0,938	0,972	0,978	0,983	0,986
11	0,792	0,817	0,850	0,876	0,940	0,973	0,979	0,984	0,986
12	0,805	0,828	0,859	0,883	0,943	0,973	0,979	0,984	0,986
13	0,814	0,837	0,866	0,889	0,945	0,974	0,979	0,984	0,986
14	0,825	0,846	0,874	0,895	0,947	0,975	0,980	0,984	0,986
15	0,835	0,855	0,881	0,901	0,950	0,975	0,980	0,984	0,987
16	0,844	0,863	0,887	0,905	0,952	0,976	0,981	0,985	0,987
17	0,851	0,869	0,892	0,910	0,954	0,977	0,981	0,985	0,987
18	0,858	0,874	0,897	0,914	0,956	0,978	0,982	0,986	0,988
19	0,863	0,879	0,901	0,917	0,957	0,978	0,982	0,986	0,988
20	0,868	0,884	0,905	0,920	0,959	0,979	0,983	0,986	0,988
21	0,873	0,886	0,908	0,923	0,960	0,980	0,983	0,987	0,989
22	0,878	0,892	0,911	0,926	0,961	0,980	0,984	0,987	0,989
23	0,881	0,895	0,914	0,928	0,962	0,981	0,984	0,987	0,989
24	0,884	0,898	0,916	0,930	0,963	0,981	0,984	0,987	0,989
25	0,888	0,901	0,918	0,931	0,964	0,981	0,985	0,988	0,989
26	0,891	0,904	0,920	0,933	0,965	0,982	0,985	0,988	0,989
27	0,894	0,906	0,923	0,935	0,965	0,982	0,985	0,988	0,990
28	0,895	0,908	0,924	0,936	0,966	0,982	0,985	0,988	0,990
29	0,898	0,910	0,926	0,937	0,966	0,982	0,985	0,988	0,990
30	0,900	0,912	0,927	0,939	0,967	0,983	0,985	0,988	0,990

Figura 16: Tabela W para o Teste de Shapiro-Wilk.

### 3.7.6.2 Teste de Mann-Whitney

O teste U de Mann-Whitney, também conhecido como teste de Wilcoxon-Mann-Whitney ou Teste de Somatória de Postos de Wilcoxon, é considerado o equivalente não-paramétrico do teste  $t$ -student não-pareado (para amostras independentes), tendo como exigência que os valores precisam ser ordenáveis. Esse

teste é dividido nas seguintes etapas:

- a) Ordenação dos valores encontrados em ordem crescente (ou decrescente);
- b) Cálculo dos postos das observações;
- c) Cálculo da soma dos postos de cada um dos grupos de tamanhos  $n_1$  e  $n_2$  (respectivamente,  $R_1$  e  $R_2$ ).
- d) Havendo empate nos valores, o ranque será a média da soma dos ranques.

Para esse teste, a hipótese formulada será a descrita abaixo:

$$H_0: U_1 = U_2$$

$$H_1: U_1 \neq U_2$$

A estatística de Mann-Whitney é obtida pelas seguintes equações:

$$U_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1 \quad (8)$$

$$U_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2(n_2 + 1)}{2} - R_2 \quad (9)$$

Onde:

$n_1$ : número de casos do grupo 1  $n_2$ : número de casos do grupo 2

$R_1$ : Soma dos postos do grupo 1

$R_2$ : Soma dos postos do grupo 2

Somente o menor dentre os índices encontrados para U deverá ser levado em consideração. Ou seja,  $U = \min(U_1, U_2)$ .

A hipótese nula ( $H_0$ ) será considerada como rejeitada se o menor valor de U entre as amostras ( $U_{obs}$ ) for menor ou igual ao valor crítico tabelado.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização dos pigmentos e seleção do tipo de tinta

Como etapa preliminar, todos os pigmentos foram caracterizados, sendo os pontos quânticos de grafeno na forma de dispersão aquosa e as benzotiadiazolas (BTD-01 e BTD-02) em solução de diclorometano.

A dispersão original de pontos quânticos de grafeno funcionalizados com glutatona (GQD-GSH) foi diluída 1000 vezes e a concentração das BTDs ajustada para a ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. O espectro da solução de GQD-GSH é mostrado na Figura 17 e os das BTDs aparecem nas Figuras 18 (BTD-01) e Figura 19 (BTD-02).

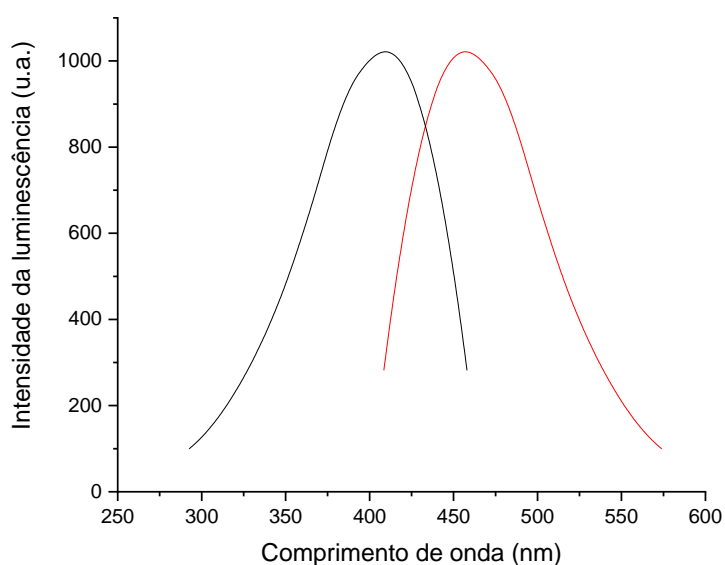


Figura 17: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em  $\lambda_{\text{max}}$ ) do pigmento GQD-GSH dializado diluído com água num fator de 1:1000 e utilizando filtro de densidade reflexivo 2,0.

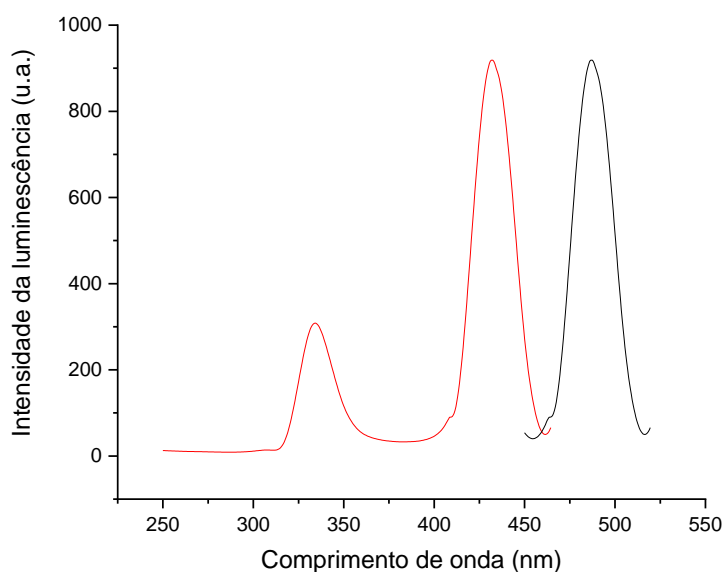


Figura 18: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em  $\lambda_{\text{max}}$ ) do pigmento BTD-01 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em diclorometano utilizando o filtro de densidade reflexivo 2,0.

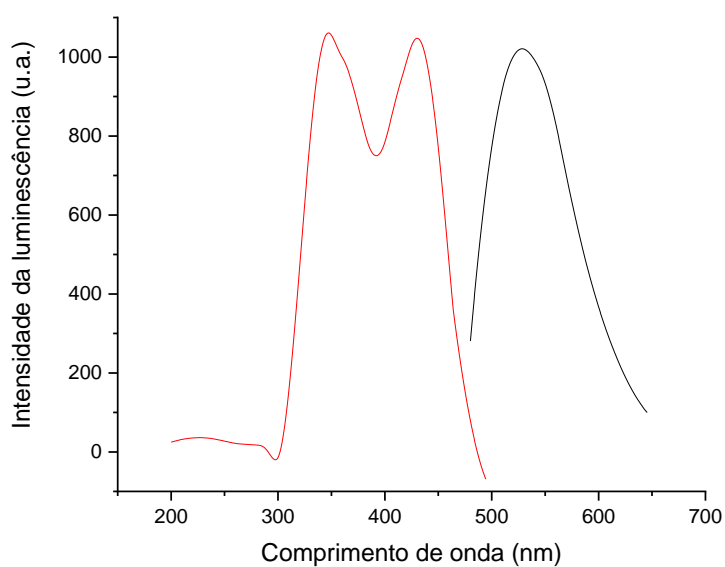


Figura 19: Espectros de excitação e emissão (com os máximos respectivos em  $\lambda_{\text{max}}$ ) do pigmento BTD-02 ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em diclorometano utilizando o filtro de densidade reflexivo 2,0.

No caso dos pontos quânticos de grafeno foram encontradas as bandas de excitação, com máximo em 397 nm, e de emissão com máximo em 446 nm. Já no caso das soluções de benzotiadiazolas foi observado que a banda de emissão

(máximos em 492 nm para o BTD-01 e em 520 nm para o BTD-02) poderia ser obtida a partir da excitação da amostra em dois comprimentos de onda distintos (máximos em 333 e 438 nm para o BTD-01 e em 333 e 452 nm para o BTD-02).

Para verificar se a magnitude do efeito de solvente no deslocamento espectral influenciaria os valores de excitação e de emissão dos pigmentos, a medição desses mesmos pigmentos, imobilizados no substrato papel filtro, foi realizada. Para obtenção dos corpos de prova, foram despejados 20  $\mu\text{L}$  de cada uma das soluções em suportes circulares de papel filtro qualitativo (Whatman 542), que foram deixados em temperatura ambiente até a completa evaporação dos solventes antes de se realizar os registros dos espectros de excitação e emissão registradas na Tabela 2.

Tabela 2: Valores de excitação e emissão dos pigmentos luminescentes em papel filtro.

Substância	Natureza	Excitação (nm)	Emissão (nm)
GQD-GSH	ponto quântico de grafeno	349	420
BTD-01	Benzotiadiazola	395	472
BTD-02	Benzotiadiazola	395 316	510

As diferenças encontradas entre os espectros obtidos em solução/dispersão e em substrato sólido podem ser explicadas devido à ocorrência do fenômeno de solvatocromismo, que afeta a cinética do fenômeno de excitação, impactando diretamente na energia relativa entre estados fundamental e excitado das espécies químicas.

Para o GQD-GSH foi observado um desvio batocrômico para seus comprimentos de onda de excitação e emissão quando em dispersão aquosa, se comparado ao composto imobilizado em papel de filtro. Para o BTD-01, foram observados dois fenômenos após sua imobilização em substrato. Além do desvio batocrômico foi observado também o alargamento das bandas de excitação, com coalescência das mesmas, que passou a apresentar o valor máximo de 395 nm. Para o BTD-02 também foi observado desvio batocrômico, com alargamento da base das bandas.

A perda na definição das bandas de excitação e emissão, nos três casos, pode ser justificada não apenas pela falta de homogeneidade na distribuição das

partículas causada pela imobilização dos pigmentos em substrato sólido, mas também pela influência da polaridade das cadeias de celulose que formam o papel, que podem provocar alterações na geometria molecular principalmente no caso das benzotiadiazolas, que possuem em uma cadeia a presença de anéis aromáticos.

Segundo bibliografia (FAZENDA, 2009), para evitar entupimento do bico do cartucho de impressão, é necessária a filtragem da tinta previamente à sua inserção no cartucho. No entanto, devido à limitação no quantitativo de amostra passível de produção, dada o baixo rendimento de síntese dos compostos a base de benzotiadiazola, optou-se pela utilização das amostras sem filtragem e não inserção da tinta no cartucho para composição das amostras, utilizando, em substituição, micropipetas. A estabilidade das tintas a base de benzoatiadiazola retidas nos frascos de vidro foi avaliada ao longo de seis meses, permanecendo as amostras sob refrigeração pelos primeiros três meses, em refrigerador convencional, e três meses sob condições normais de temperatura e pressão com iluminação natural. Todas as amostras avaliadas mantiveram sua estabilidade (ausência de separação de fases) e capacidade de emissão de fluorescência, sob UV, após esse período, conforme Figura 20.

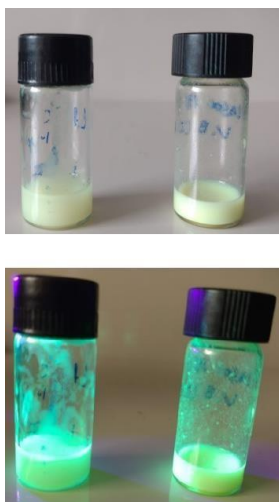


Figura 20: Amostras de BTD-01 e BTD-02 após 6 meses de armazenamento, sem filtragem, sem (acima) e com (abaixo) exposição aos raios ultravioleta.

O objetivo da avaliação da tinta sob refrigeração foi a de verificar a estabilidade da mistura sob tais condições. Já a avaliação pelo período de três meses fora da refrigeração teve como propósito avaliar se, em condições normais (com o cartucho de tinta instalado no interior de uma impressora convencional), haveria evaporação do solvente, ocasionando ressecamento da tinta, tornando a mistura

instável e provocando eventualmente a perda da capacidade de impressão do cartucho. Mesmo com o frasco fechado seria possível observar a evaporação do solvente, considerando que o frasco como um recipiente que não promove 100 % de vedação.

#### **4.1.1 Ensaios de compatibilidade**

No primeiro momento, estudou-se a compatibilidade dos pigmentos com os componentes presentes na tinta pastosa verde. Para tal, a tinta foi diluída em diclorometano na proporção de 1 % m/m e, a 5,0 mL dessa mistura foram adicionados um dos pigmentos: 0,5 mL de GQD-GSH (diluição 1:1000 em água deionizada), ou uma das benzotiadiazolas (na diluição  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em diclorometano).

Em todos os casos as misturas produzidas mantiveram suas características de luminescência, no entanto, os picos de absorção e emissão passaram a apresentar menor definição e intensidade, conforme Figuras 21 a 23, devido à diluição do pigmento, que passou a se apresentar na concentração de  $1:10^4$  para os GQDs e de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para as benzotiadiazolas. Adicionado a esse efeito, temos o provável efeito filtro imposto pela matriz da tinta verde. A presença de resinas orgânicas na composição da tinta além de pigmento inorgânico verde levaram a uma perda na definição do espectro obtido, com alargamento de base do pico e ocorrência de ruído significativo. Para correção dessas distorções foi utilizada a ferramenta de tratamento Smooth do software Origin para suavização das curvas encontradas.



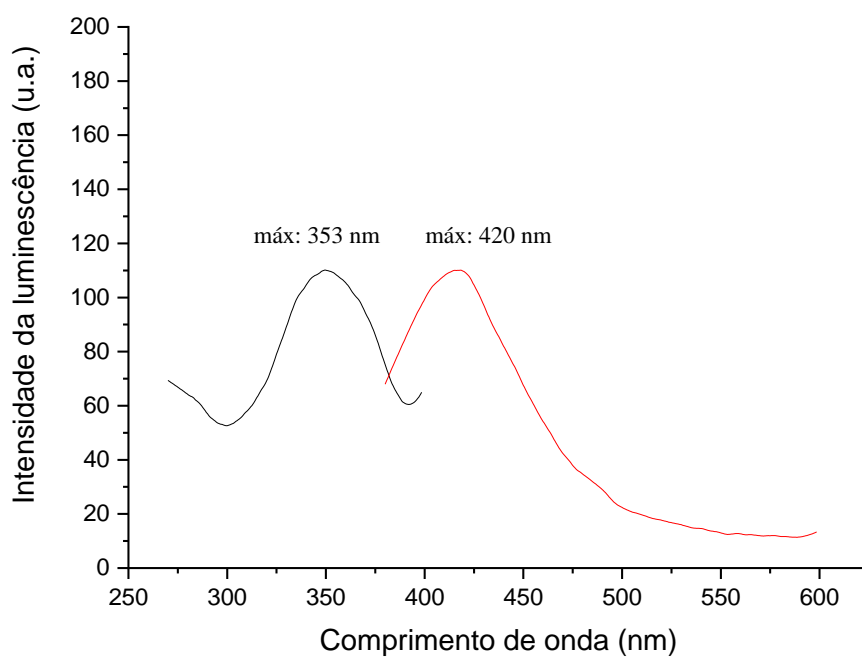


Figura 21: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo GQD-GSH dializado em tinta pastosa verde diluída a 1 % utilizando filtro 2,0.

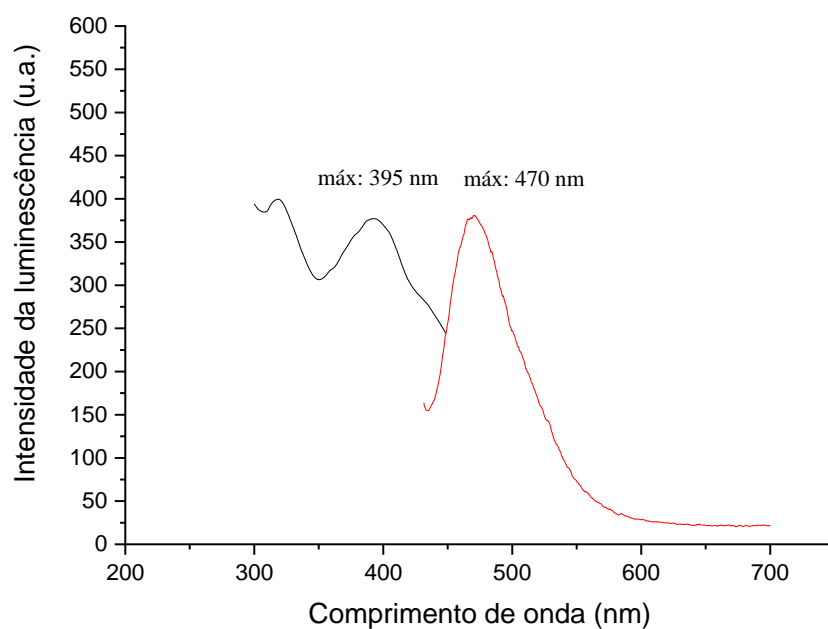


Figura 22: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo BTB-01 em tinta pastosa verde diluída a 1%, utilizando filtro 1,0.

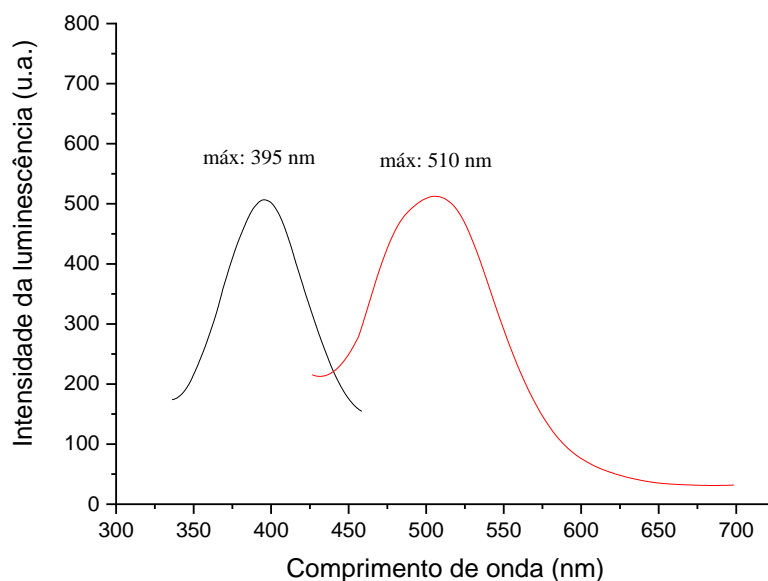


Figura 23: Espectros de excitação (preto) e emissão (vermelho) da mistura contendo BTD-02 em tinta pastosa verde diluída a 1 %, utilizando filtro 1,0.

Apesar das alterações espectrais tanto no perfil quanto na intensidade da fluorescência dos três pigmentos, não houve alteração visual significativa ao ser avaliada a emissão visual em câmara UV (excitação em 365 nm). Considerando que a avaliação consiste na possibilidade de utilização do pigmento como marcador passível de identificação, as alterações verificadas, a princípio, não comprometeram sua aplicabilidade como pigmento marcador. Desta forma, decidiu-se pela adição do pigmento diretamente sobre a tinta concentrada.

O pigmento GQD-GSH tinha uma característica especial, que era o fato de ser a única que se encontrava na forma de dispersão aquosa. Desta forma, ao se tentar adicioná-la diretamente sobre as tintas pastosas percebeu-se que não seria possível uma homogeneização eficaz na mistura, devido à incompatibilidade entre a dispersão aquosa e a pasta em sua forma concentrada, conforme pode ser observada na Figura 24.

Já os pigmentos BTD-01 e BTD-02 foram adicionados à 1 g da tinta pastosa concentrada tanto em suas formas diluídas (0,5 mL de pigmento a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, totalizando a massa de  $1,6 \times 10^{-4}$  g de cada pigmento) quanto em suas formas concentradas (aproximadamente  $2,0 \times 10^{-3}$  g de cada pigmento).

Ao se substituir a tinta verde diluída para a tinta verde concentrada como diluente, verificou-se uma perda na capacidade de emissão dos fluoróforos

imediatamente após a sua adição à tinta, conforme ilustra a Figura 24. Sendo assim, foi constatado que a massa da tinta exerce um papel fundamental na capacidade de emissão do fluoróforo, restando definir se o responsável por essa perda de propriedades seria a resina pastosa, o solvente da tinta ou se seria o pigmento visível verde.

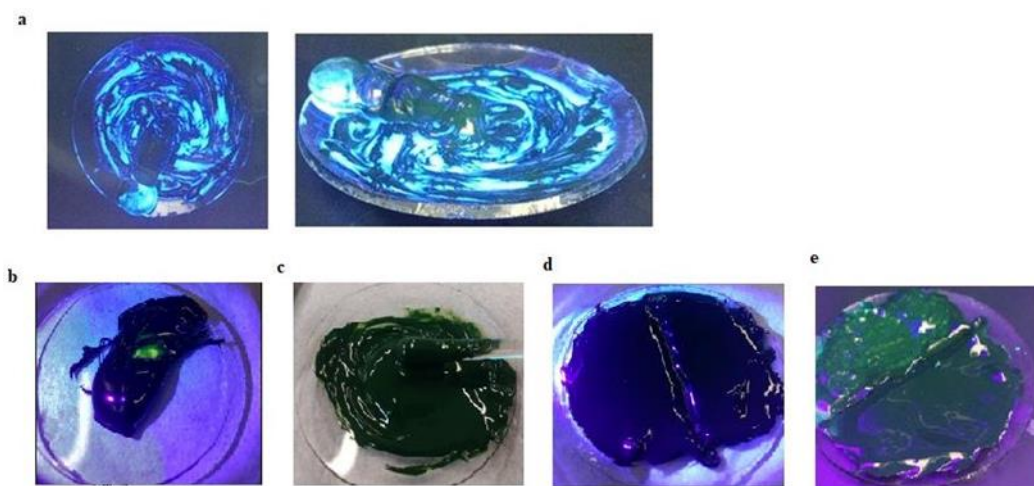


Figura 24: Tinta pastosa verde após (a) adição de suspensão de GQD-GSH, (b) adição de uma gota de solução contendo BTD-02 ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) sob exposição ao UV antes da homogeneização e (c) após homogeneização na ausência e (d) na presença de iluminação ultravioleta a 365 nm. (e) Tinta pastosa verde após adição de 0,01 g do pigmento BTD-02 concentrado com exposição ao UV (365 nm).

De forma a eliminar essas variáveis, a primeira etapa foi verificar se o agente causador da perda da capacidade de emissão dos fluoróforos era o solvente da tinta. Para testar essa hipótese, foram depositadas alíquotas de 0,05 g das tintas preparadas em 10 tiras de papel filtro qualitativo (Whatman 542) e 0,5 g de tinta foram aplicadas diretamente sobre vidro de relógio, para eliminar como variável qualquer tipo de interação resultante do contato entre o substrato papel e a tinta. As tintas depositadas em papel e no vidro de relógio foram avaliadas em câmara com iluminação UV 365 nm após 24 h e após 1 semana de sua aplicação, para garantir que todo o solvente já havia evaporado. Nos dois cenários (24 h e 1 semana de descanso), não foi possível observar luminescência nas amostras avaliadas.

Com base nesse resultado, a ausência de emissão dos pigmentos passou a ter dois motivadores: características da resina utilizada (viscosidade ou composição) e capacidade do pigmento verde em absorver a radiação ultravioleta de forma a impedir a emissão dos fluoróforos, o que poderia ser contornado com o aumento na concentração dos pigmentos.

Desta forma, devido a uma limitação no volume de pigmentos a base de benzotiadiazola disponíveis para utilização, optou-se por realizar formulação das tintas com verniz incolor em substituição à tinta pastosa verde.

Para os experimentos com o verniz incolor foram mantidas as mesmas proporções de verniz e pigmento usado nos experimentos com a tinta pastosa verde. O mesmo comportamento de baixa homogeneização foi observado ao se tentar adicionar o pigmento GQD-GSH sobre o verniz incolor. Já quanto aos pigmentos BTD-01 e BTD-02, foi possível observar que ao adicionar o pigmento sobre o verniz ainda em seu estado pastoso, uma emissão, ainda que de fraca intensidade, tanto para BTD-01 quanto para BTD-02.

Inicialmente foi adicionada a quantidade de 0,002 g de cada pigmento em 1 g de verniz incolor, sobre um vidro de relógio. A quantidade de pigmento foi então elevada até 0,010 g para que fosse possível observar o efeito de fluorescência sob a exposição UV 365 nm em câmara, conforme pode ser observado na Figura 25. No entanto, a intensidade da fluorescência ainda se mostrava muito inferior àquela alcançada pelo pigmento quando diluído em diclorometano. Na Figura 25 é possível observar a diferença de intensidade quando a mesma massa de pigmento é adicionada em 2 mL de diclorometano e em 1 g de verniz. A solução no frasco apresenta altos níveis de emissão, enquanto o complexo imobilizado no verniz apresenta emissão quase imperceptível.

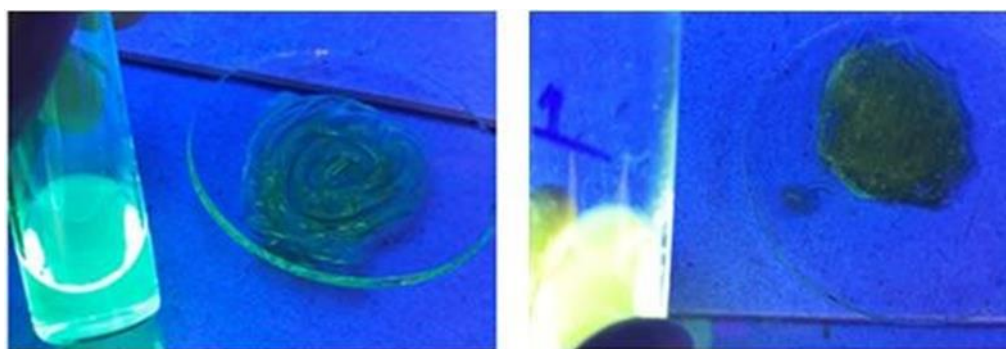


Figura 25: Comparação entre os níveis de emissão dos pigmentos BTD-01 (lado esquerdo) e BTD-02 (lado direito), quando em solução e quando adicionados diretamente sobre verniz incolor.

As amostras de vernizes pigmentados contendo BTD-01 e BTD-02 foram também aplicadas em papel, mas após secagem, o efeito de luminescência passou a ser basicamente imperceptível. Devido à viscosidade elevada do verniz, não foi possível uma distribuição uniforme do pigmento em sua massa. Isso pode ser

verificado sem o auxílio de nenhum instrumento, visto que os dois pigmentos apresentam coloração visível, o que pode ser considerado um fator de aplicação limitante, visto que não pode ser utilizado em tintas denominadas “invisíveis”, ou seja, visíveis apenas quando excitadas no UV.

Com base nesses testes, identificou-se que o motivo da ausência de emissão dos fluoróforos era o caráter viscoso e estrutura química das resinas utilizadas, que impedia que a radiação ultravioleta penetrasse na massa, atingindo os pigmentos.

Devido às limitações técnicas impostas pela utilização de tintas pastosas e a necessidade da utilização de concentrações elevadas de pigmento, optou-se por formular tintas líquidas para execução dos ensaios de desempenho.

#### 4.1.2 Seleção do suporte

Suporte pode ser descrito como o substrato que irá receber a tinta. Nesse trabalho, optou-se pela utilização apenas de suportes celulósicos, devido a sua alta capacidade de absorção de tintas e ampla utilização no mercado gráfico.

Para determinação do tipo de suporte que seria utilizado, foram testados três tipos de papéis, sendo eles: i) papel de filtro qualitativo Whatman 542, com gramatura de 93 g/m<sup>2</sup>, filtragem lenta, tamanho de poro 2,7 µm, porosidade média de 2510 s / 100 mL e espessura de 150 µm; ii) papel a base de fibra de algodão e eucalipto com gramatura de 94 g/m<sup>2</sup>, porosidade média de 250 s / 100 mL, espessura de 130 µm, não pigmentado, contendo reativos e fibras de segurança fluorescentes e agente opacificante na massa e iii) papel a base de fibra de algodão com gramatura de 94 g/m<sup>2</sup>, porosidade média de 350 s / 100 mL, espessura de 125 µm, não pigmentado, contendo agente opacificante na massa.

Para o teste foram gotejados 40 µL das soluções de BTD-01 ou de BTD-02, na concentração de  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, sobre a superfície desses papéis, com o objetivo de avaliar aquele que apresentaria maior conservação das características de fluorescência do pigmento após secagem com menor deformação na banda de emissão espectral. As amostras foram avaliadas em câmara UV para avaliação visual do comportamento das amostras.

Para os dois pigmentos avaliados, conforme pode ser verificado na Figura 26, verificou-se que o papel que produziu melhor desempenho foi o papel de filtro qualitativo, que apresenta maior espessura, baixo nível de aditivos de desempenho

em sua composição e, principalmente, porosidade muito superior aos dois outros papéis utilizados, o faz com que esse papel tenha uma menor taxa de penetração da tinta se comparado os demais. Ou seja, é mais fácil visualizar o efeito pois um baixo volume de pigmento passa a incorporar a massa do papel, permanecendo de maneira mais superficial em sua estrutura.

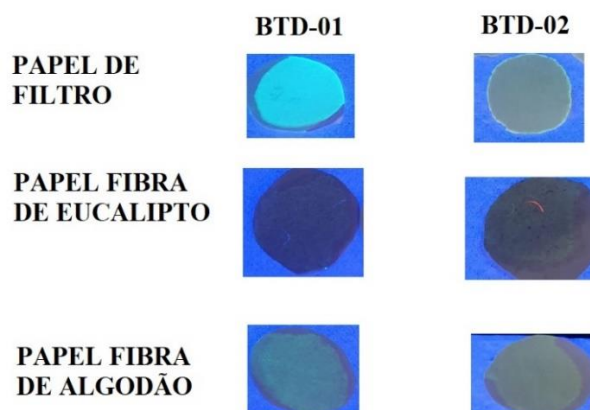


Figura 26: Teste para seleção de suporte a ser utilizado para os ensaios de desempenho e durabilidade.

#### 4.1.3 Determinação da cor visível produzida pela exposição ao UV

Para determinação das características visuais das tintas líquidas contendo os benzotiadiazolas como pigmentos foi realizada a análise espectral envolvendo espectrofotômetros de cor (refletância) e de emissão. Primeiramente, utilizou-se o equipamento Datacolor 850, que realiza a medição da coloração visível da amostra a partir de seu percentual de refletância quando submetida ao iluminante padrão no ângulo de observação padrão (D65/10°). Em termos práticos, isso significa o estímulo de uma amostra a uma temperatura de cor de 6500 K com captura da reflectância a um ângulo de 10°, sendo esse ângulo denominado de “observador padrão” pois simula a forma com que o ser humano percebe a cor. O resultado dessa medição é expresso em termos de parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , conforme Figura 27.

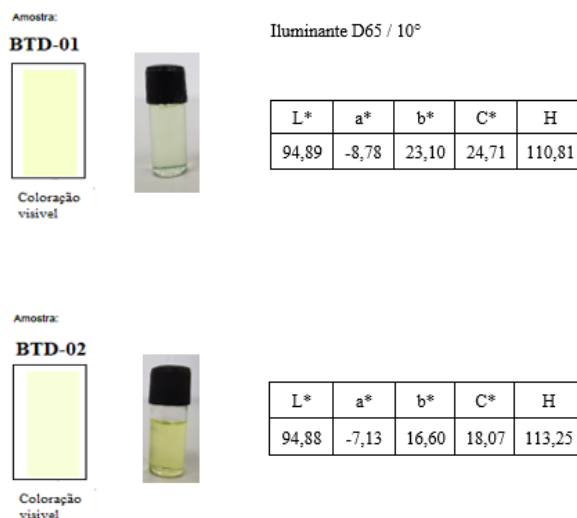


Figura 27: Coloração visível (visível e por coordenadas CIEL\*a\*b\*) das tintas contendo os pigmentos BTD-01 e BTD-02 obtidos no equipamento Datacolor 850.

Visualmente, a amostra BTD-01 apresentava um tom de amarelo levemente esverdeado, se comparado com a amostra BTD-02. Em termos numéricos, tal característica levaria a amostra BTD-01 a apresentar valores menores na escala de  $a^*$ , o que de fato pode ser observado nos dados obtidos.

Quanto aos índices de luminosidade,  $L^*$ , temos que as amostras são equivalentes. Já quanto a escala de  $b^*$ , considerando que a mesma varia entre as cores azul e amarela e considerando que as duas amostras são predominantemente amarelas, entende-se que os valores obtidos para essa variável deveriam ser bem próximos ao se comparar as duas amostras, sendo os valores da amostra BTD-01 levemente inferiores, visto que o tom esverdeado leva a crer uma presença da nuance azul. No entanto, esse não foi o comportamento exibido pela amostra ao ser avaliada no espectrofotometro. Ao avaliar a cor da amostra no papel, também exibida na Figura 27, é possível compreender esse fenômeno, uma vez que a intensidade da cor exibida pela amostra BTD-01 após aplicada no papel foi superior àquela exibida para a amostra BTD-02, o que influenciou a percepção da cor na escala do amarelo. Para verificar se realmente uma cor apresentou maior intensidade em relação a outra, pode ser utilizado como ferramenta o parâmetro  $C^*$ , que trata do grau de saturação da cor em questão. Quanto maior o valor encontrado para  $C^*$ , maior a saturação da cor e portanto maior a percepção visual de intensidade da cor observada. Nesse caso, a hipótese levantada da saturação estar apresentando papel determinante nos valores apontados pelo espectrofotometro é corroborada pelo fato do valor  $C^*$  para a amostra BTD-01 confirmando a sua superioridade

àquela encontrada para o BTD-02. De forma definitiva, para verificar a semelhança entre as cores encontradas, a cor pode ser avaliada em termos da variável  $h$ , que trata da tonalidade. Nessa escala, utiliza-se a escala de  $a^*$  como abcissa e  $b^*$  como coordenada, entendendo  $0^\circ$  como vermelho,  $90^\circ$  como amarelo,  $180^\circ$  como verde e  $270^\circ$  como azul. As amostras apresentaram, respectivamente, valores de  $h$  iguais a  $110,81^\circ$  e  $113,25^\circ$ , o que representaria cores visualmente próximas, majoritariamente amarelas, porém levemente esverdeadas.

Desta forma, pode-se concluir que as amostras de BTD-01 e BTD-02 podem ser classificadas como amarelo esverdeadas, sendo BTD-01 mais intensa do que BTD-02 ao se considerar amostras de mesma concentração.

Já com respeito a apresentação das amostras quanto à luminescência, temos que a amostra contendo BTD-02 tem sua emissão tendendo para tons de verde e a amostra contendo BTD-01, para tons de azul, conforme pode ser evidenciado na Figura 28, onde a amostra contendo BTD-02 apresenta valor de  $b^*$  bastante expressivo em combinação com o valor de  $a^*$ , levando a uma impressão de verde amarelado.

Utilizando o mesmo raciocínio para a avaliação das cores exibidas pelas amostras, quando estas foram excitadas na faixa do UV, utilizando o equipamento LabQMD, conforme pode ser observado na Figura 28. Os pontos coletados pelo equipamento para determinação da coloração visível, quando excitado a 365 nm, foram aqueles com maior intensidade de emissão. A amostra de BTD-01 apresenta uma coloração azul levemente esverdeada média e a amostra BTD-02 apresenta coloração amarela esverdeada média.

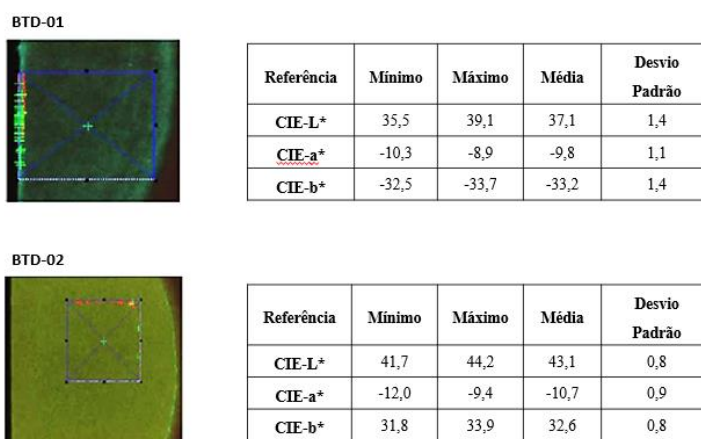


Figura 28: Imagens obtidas para as amostras de BTDs utilizando o instrumento LabQMD equipado com lâmpada ultravioleta no comprimento de onda de 365 nm.



Para a amostra de BTD-01, verifica-se um valor de  $L^*$  médio de 37,1, que corresponde a uma cor tendendo ao cinza em uma escala de branco a preto. Ou seja, nem muito clara e nem muito escura. Já avaliando as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , verifica-se os valores médios de -9,8 e -33,2, respectivamente. Nessas coordenadas, avaliando-as em conjunto, temos a sugestão da coloração o que corresponde a um azul levemente esverdeado. As três coordenadas de cor combinadas correspondem a um azul levemente esverdeado, de claridade mediana. Essas coordenadas correspondem à coloração verificada visualmente com auxílio de lampada UV 365 nm, com exceção da claridade. A amostra é mais clara do que a sugerida pelas coordenadas. No entanto, isso pode ser explicado pela distribuição dos pontos coletados, pois a amostra apresenta algumas regiões com maior e outras com menor intensidade da cor, justamente pelo fenômeno de difusão da tinta pelo substrato.

Já para a amostra BTD-02, verifica-se um valor de  $L^*$  intermediário, assim como ocorre para BTD-01. Já quanto às coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , temos respectivamente os valores médios de -10,7 e 32,6, que avaliadas em conjunto sugerem que a amostra apresenta a cor amarela esverdeada. Combinadas, as coordenadas remetem a um amarelo esverdeado médio, começando a tender para o claro, conforme pode ser verificado ao observar a amostra com o auxílio de lampada UV 365 nm.

Na Figura 29, e também na Figura 26, pode ser observada ainda a presença de anéis na borda das amostras, sendo este mais bem definido para a amostra de BTD-02, com maior intensidade de emissão se comparado com o centro da amostra. Essa condição ocorre devido à ocorrência do efeito denominado “marca de café” (do inglês, *coffee ring effect*), que pode ocorrer devido ao processo de migração do pigmento por capilaridade nas fibras do papel, com aglutinação nas bordas. Para mitigar esse efeito proporcionado pelo solvente foi adicionado etileno glicol na tinta formulada, para redução no tempo de secagem e maior homogeneização das misturas. A inclusão de etilenoglicol de fato suavizou a ocorrência desse efeito mas não a eliminou totalmente.

## 4.2 Determinação do nível de desgaste das tintas

#### 4.2.1 Solidez à luz

As composições foram avaliadas em intervalos de 12, 24, 48, 96, 120, 180 e 240 h após exposição ao UV, para determinação do nível de perda da capacidade do fluoróforo em emitir radiação no visível. A escala de Lã Azul foi exposta concomitantemente ao tratamento para se ter uma referência para verificação da qualidade das composições. Esse ensaio é crítico para a determinação da adequabilidade de um pigmento para utilização em documentos de identificação, visto que se relaciona diretamente com sua identidade visual.

As amostras foram avaliadas nos intervalos citados utilizando o espectrofotômetro portátil LabQMD-UEFO e também medidas no fluorímetro Perkin Elmer LS 55 no início e ao final do ciclo de exposição das amostras.

Após 12 h de exposição ao UV, utilizando lâmpada de arco de xenônio filtrado, verificou-se que a escala de Lã Azul 1 já havia desbotado completamente (Escala de Cinza 1). Como comparação, nesse tempo, ao avaliar a amostra contendo GQD-GSH em sua formulação, a supressão total de luminescência foi constatada, conforme ilustrado na Figura 29 e na Figura 30. Em contrapartida, as composições contendo BTD-01 ou BTD-02 não foram afetadas nesse tempo de exposição. Assim sendo, as amostras contendo as benzotiadiazolas, junto com a escala de Lã Azul, retornaram então para a câmara de exposição para continuidade do processo de envelhecimento.

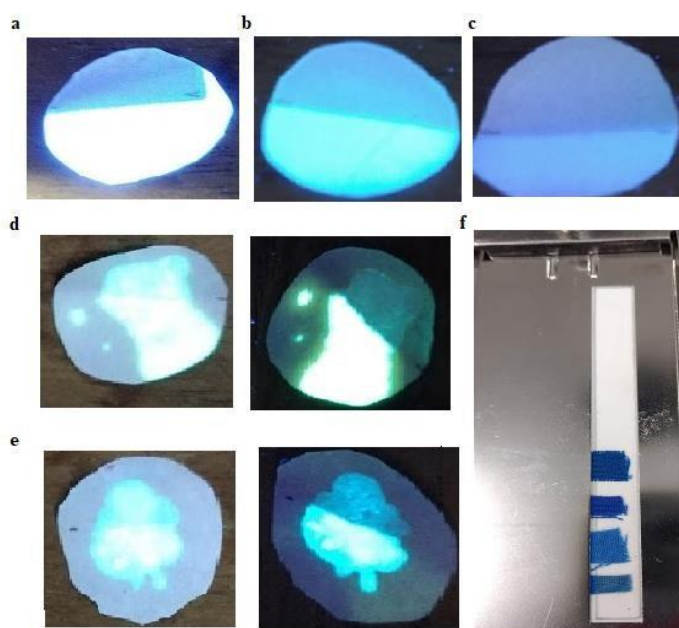


Figura 29: Amostras de a) GQD-GSH não dializado, b) GQD-GSH dializado e c) GQD puro d) BTD-02 e) BTD-01 e f) Escala de Lã Azul após exposição à radiação UV em câmara de envelhecimento.

Na Figura 29 é possível observar a diferença na intensidade da emissão ao se comparar a porção da amostra no qual foi bloqueada a exposição à luz e a porção sujeita a exposição. Na Figura 29 a-c é possível observar uma perda acentuada na capacidade de emissão dos GQDs na porção exposta à radiação, fato corroborado pelo espectro obtido para a amostra de GQD-GSH dializado, e representado na Figura 30.

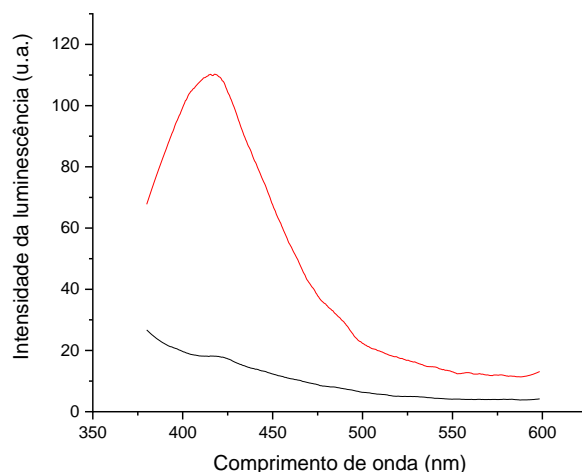


Figura 30: Espectro de emissão do GQD-GSH dializado com excitação em 350 nm, utilizando filtro de densidade reflexivo 2,0, antes da exposição a luz no XENOTEST (vermelho) e sem a utilização de filtro de densidade reflexivo, após exposição (preto) de 12 h no XENOTEST.

No caso das amostras contendo GQDs-GSH, de forma a verificar se o fotobranqueamento prematuro poderia ter sido causado por algum tipo de alteração estrutural nos pontos quânticos decorrente da combinação com a glutatona, o procedimento foi repetido com amostras contendo GQDs produzidos apenas com ácido cítrico e com GQD-GSH antes e após o procedimento de diálise além de GQDs combinados com tioureia (GQD-TIO) que foram utilizados com o objetivo de avaliar a capacidade da tioureia em amenizar o efeito de fotobranqueamento. Conforme ilustrado na Figura 29, para todos os casos explorados um efeito similar de fotobranqueamento foi observado, o que leva a conclusão de que pigmentos a base de GQDs não possuem bom desempenho como elemento autenticador em impressos de segurança. Apesar desse tipo de nanomaterial possuir elevado rendimento quântico, ele não possui estabilidade suficiente para utilização em documentos de identificação, que sofrem manuseio constante e tem como característica desejada o elevado prazo de validade. Dado que as composições a

base de pontos quânticos de grafeno não apresentaram desempenho satisfatório nesse ensaio, estes foram descartados como opções viáveis de marcador. Desta forma, para realização da sequência dos ensaios de desempenho então foram apenas consideradas as composições contendo os pigmentos BTD-01 e BTD- 02.

Após 120 h de exposição, a escala de Lã Azul 3 sofreu desbotamento comparável com a Escala de Cinza 3, e a amostra de BTD-02, com a fluorescência verde, havia sofrido uma perda próxima a 90 % em sua capacidade de fluorescer, conforme Figura 31. Apesar de ainda exibir alguma luminescência, a intensidade não seria satisfatória para efeitos práticos de identificação do elemento de marcação de maneira unívoca.

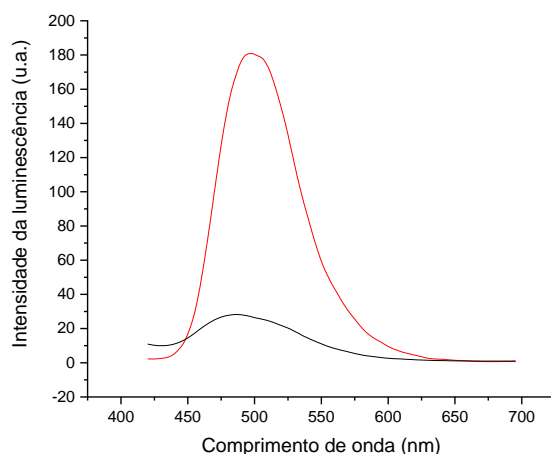


Figura 31: Espectro de emissão da tinta contendo BTD-02 com excitação em 395 nm, utilizando filtro 1,0, antes (vermelho) e após (preto) após 120 h de exposição no Xenotest.

Após 180 horas de exposição, a escala de Lã Azul 4 sofreu desbotamento comparável com a Escala de Cinza 3 e a escala de Lã Azul 5 sofreu desbotamento semelhante ao da Escala de Cinza 4/5. O nível de desbotamento da amostra de BTD-01 atingiu nível de desbotamento da escala de Lã Azul 4 comparável à Escala de Cinza 3/4, e ao realizar a leitura da amostra no espectrofotômetro, foi verificado o resultado constante na Figura 32. Essa medida foi obtida na borda da amostra, onde a intensidade da fluorescência era máxima, devido à maior concentração de pigmento nessa zona ocasionado pelo efeito *coffee ring*. A luminescência exibida foi entendida como satisfatória para efeitos práticos de identificação do elemento de marcação de maneira unívoca.

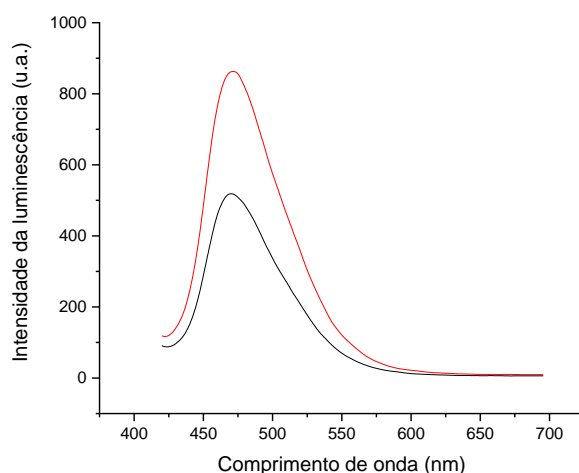


Figura 32: Espectro de emissão da tinta contendo BTD-01 com excitação em 395 nm, utilizando filtro de densidade reflexivo 1,0, antes (preto) e após (vermelho) após 180 horas de exposição no Xenotest.

A partir das observações realizadas, foi constatado que as formulações contendo os fluoróforos a base de benzotiadiazola tiveram um comportamento muito superior àquele exibido pela composição contendo GQD-GSH. Quando à classificação pela escala arbitrária, a composição contendo o BTD-02 atingiu o grau 3 (aceitável) enquanto a composição contendo o BTD-01 foi classificada como grau 4 (bom) pela escala de Lã Azul. Uma tinta com aplicação em produtos de segurança, deve se apresentar, preferencialmente, com resistência mínima de grau 4. Pode ser exigido valor maior, dependendo da criticidade desse elemento de segurança e aplicação do produto. Por exemplo, caso essa tinta seja utilizada em impressos de alta circulação ou com exigência de durabilidade prolongada, podem ser exigidas resistências superiores a 4.

Devido ao fato de que períodos prolongados fora da câmara de exposição poderiam prejudicar o andamento do ensaio, optou-se por realizar o acompanhamento do decaimento da emissão espectral em equipamento portátil instalado no laboratório da Casa da Moeda do Brasil (LabQMD-UEFO). Nesse equipamento não é possível selecionar o comprimento de onda de excitação, sendo esse fixo em 365 nm. Foram testados três substratos como opção de suporte, sendo o papel fiduciário e o papel filtro para as amostras contendo BTD-01 e papel filigranado e papel filtro para BTD-02. Conforme Figuras 33 e 34, temos que o suporte que se mostrou mais eficiente foi o papel filtro para os dois pigmentos, visto

que a redução em suas taxas de emissão ocorre de maneira mais gradativa. Além disso, apesar do mesmo volume e concentração de tinta pigmentada terem sido adicionadas nos dois suportes, temos que o valor inicial de emissão tanto para o papel filigranado quanto para o papel fiduciário são inferiores àqueles encontrados quando se compara com o papel filtro.

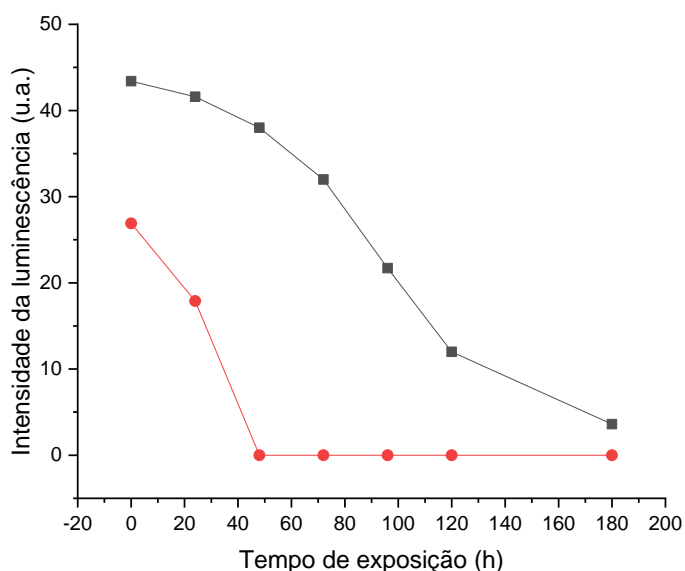


Figura 33: Resistência a luz variando com o tempo para a tinta contendo BTD-01 aplicada nos substratos papel filtro (preta) e papel fiduciário (vermelha).

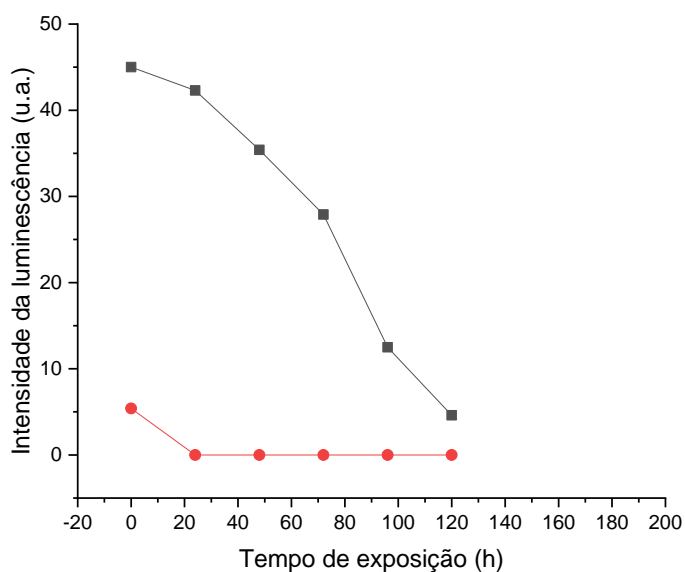


Figura 34: Resistência a luz variando com o tempo para a tinta contendo BTD-02 aplicada nos substratos papel filtro (preta) e papel filigranado (vermelha).

Para BTD-01 é observado um ponto de partida com intensidade 38 % inferior para a amostra utilizando papel fiduciário como suporte se comparado ao papel filtro. Já para BTD-02 o percentual é ainda maior, de 88 % de perda comparando o ponto de partida do papel filigranado com o papel filtro.

Esse fato pode ser explicado por dois fatores: no caso do papel fiduciário, trata-se de um papel composto de fibras com maior potencial de absorção e com uma maior concentração de fibras por metro quadrado. Além disso, possui carga mineral responsável pela opacidade do papel e branqueadores químicos que podem atuar como absorvedores de radiação ultravioleta. O segundo fator se aplica exclusivamente para o papel filigranado utilizado. Apesar de ter a mesma gramatura e tipo de composição fibrosa que o papel fiduciário, este apresenta em sua massa reativo químico sensível a solventes orgânicos que provocam a mudança na tonalidade do papel, consumo do solvente e produção de produto secundário (reação química de segurança) que atua como supressora do fenômeno de emissão do pigmento.

Mediante os fatos apontados e considerando que o papel filtro possui composição conhecida e tem baixa capacidade de absorver radiação UV, optou-se pela sua utilização como suporte em todo esse estudo.

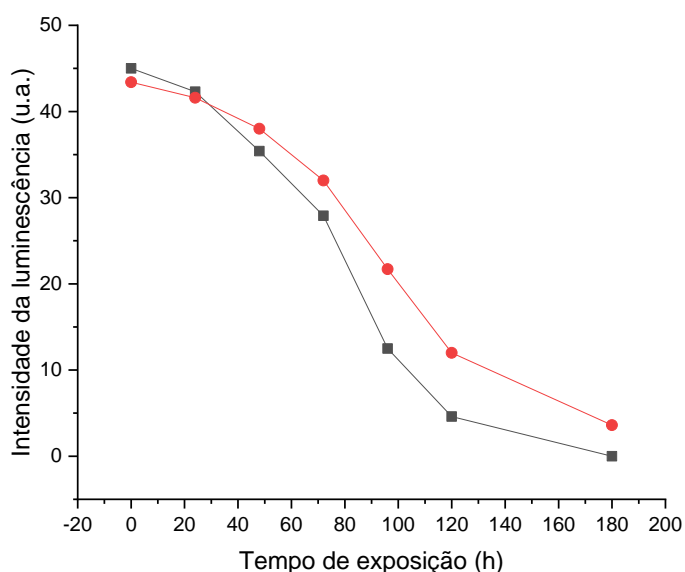


Figura 35: Resistência a luz em papel filtro para os pigmentos BTD-01 (vermelha) e BTD-02 (preta).

Na Figura 35 é possível observar que a tinta contendo BTD-01 apresentou redução da capacidade de emissão em um ritmo inferior àquele apresentado pela tinta contendo BTD-02, em acórdância com os valores encontrados utilizando fluorímetro. No entanto, é possível observar que não é possível fazer uma correlação direta entre a intensidade de emissão máxima dos fluoróforos obtida no equipamento portátil e no espectrofotômetro de bancada. Isso fica bem visível ao comparar a intensidade da luminescência do pigmento BTD-02 após 120 h de exposição na Figuras 32 e Figura 33. Na Figura 32, dado esse período, ainda é possível detectar no espectrofotômetro de bancada uma intensidade de emissão próxima a 50 % da original ao excitar a amostra em 395 nm. Já na Figura 33, essa mesma amostra apresentou uma queda superior a 90 % em relação a seu valor inicial de emissão. Isso se deve a fatores como baixa sensibilidade do leitor portátil e o fato do comprimento de onda de excitação deste equipamento ser fixo em 365 nm.

#### **4.2.2 Resistência à temperatura**

As tintas foram avaliadas tanto quanto a sua estabilidade térmica através de aquecimento (60 °C) de alíquotas de 20 µL de tinta depositadas em discos de papel de filtro qualitativo Whatman 542, com retiradas de amostras após 24, 48 e 72 h de aquecimento. Tal como no ensaio de resistência a luz, nesse caso as tintas foram aplicadas em papel filtro, papel de fibra de eucalipto e algodão e papel fiduciário sem alvejante ótico. E de maneira análoga, optou-se pela avaliação para fins de ranqueamento apenas das amostras aplicadas em papel filtro.

Para as amostras contendo BTD-01, as intensidades de emissão iniciais foram de 56,0 (papel filtro), 26,9 (papel fiduciário) e 5,6 (papel fibra de algodão e eucalipto), após a adição do mesmo volume de tinta em discos de mesma medida, conforme Figura 36. Isso significa que tal qual ocorre no caso do Ensaio de Solidez a Luz, o melhor substrato a ser utilizado para esse teste é o papel filtro.



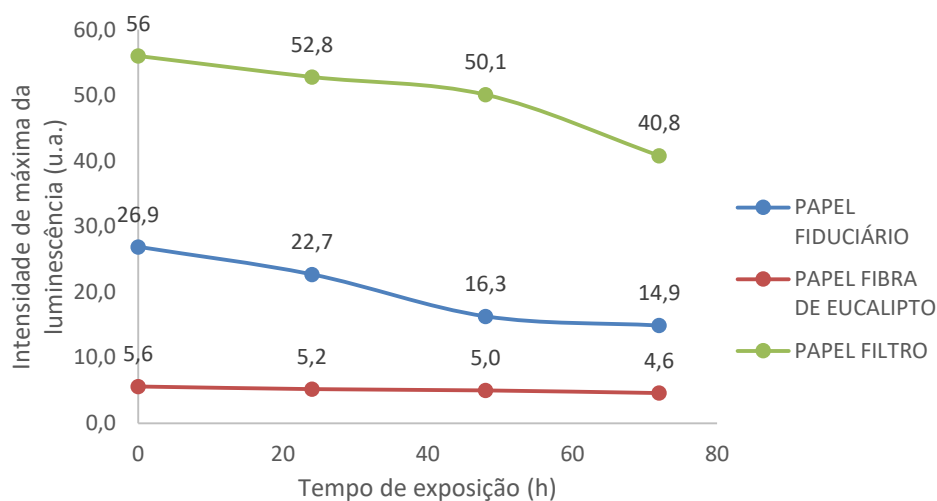


Figura 36: Resistência ao calor, variando com o tempo, para a tinta contendo BTB-01.

O mesmo ocorre para BTB-02, com intensidades de emissão iniciais foram de 46,9 (papel filtro), 32,5 (papel fiduciário) e 6,1 (papel fibra de algodão e eucalipto), conforme Figura 37. No entanto, optou-se por expor as amostras aplicadas nos outros substratos também para verificar se apresentariam estabilidades térmicas diferentes entre eles.

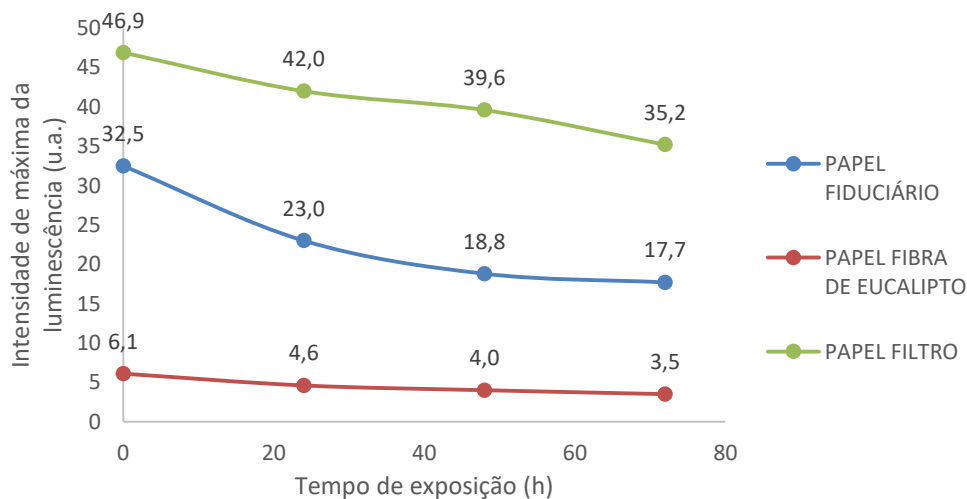


Figura 37: Resistência ao calor, variando com o tempo, para a tinta contendo BTB-02.

A variação de intensidade de fluorescência das amostras foi acompanhada utilizando o equipamento LabQMD-UEFO, obtendo os resultados constantes na Figura e na Figura 37 para os diferentes substratos avaliados. Conforme pode ser verificado, todas as amostras apresentaram perda da capacidade de emissão

induzida pela exposição ao calor. No caso das amostras de BTD-01 e BTD-02 aplicadas sobre o substrato papel fibra de algodão e eucalipto foi observada uma perda percentual próxima a 10 % nos dois casos, sendo esta a menor perda percentual entre os substratos testados. No entanto, esse valor por ser um valor que já se apresentava baixo desde o ponto de partida (5,6 para BTD-01 e 6,1 para BTD-02), essa variação pode ter sido superior, mas o equipamento não teve sensibilidade para detectar pelo fato da medição estar em área muito próxima ao limite de detecção do instrumento.

Já para o substrato papel fiduciário, observou-se uma queda de aproximadamente 45 % na intensidade da emissão ao se comparar os valores iniciais de emissão com aqueles apresentados após 72 h. E para o papel filtro, essa queda ficou em torno de 25 % para os dois pigmentos avaliados.

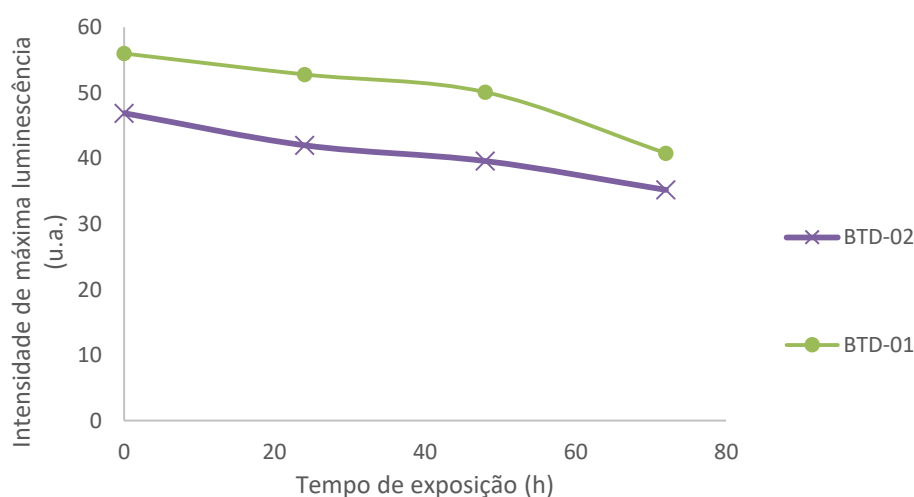


Figura 38: Resistência ao calor, variando com o tempo, utilizando papel filtro como substrato (BTD-01x BTD-02).

Para fins de ranqueamento, foram avaliadas somente as amostras de tinta aplicadas sobre o substrato papel filtro, conforme comparativo constante na Figura 38. Apesar do instrumento ter acusado uma perda próxima a 25 % na intensidade, visualmente ao avaliar a amostra em camara equipada com lampada UV 365 nm, não foi observada variação significativa na emissão. Desta forma, as duas tintas foram classificadas em nível 5 pelos critérios previstos no Quadro 6.

### 4.2.3 Resistências químicas

No ensaio de resistência química das amostras foram avaliadas quanto a dois parâmetros: i) perda de intensidade da fluorescência e ii) transferência de tinta para o papel mata borrão.

Pelo fato dos pigmentos analisados serem solúveis em solvente orgânico, observou-se a migração do pigmento para o papel mata borrão, principalmente para o caso do BTD-02, conforme pode ser observado na Tabela 3. As amostras foram avaliadas com base na escala arbitrária apresentada no Quadro 6, e consideraram as seguintes variáveis:

- 5= não houve nenhuma alteração perceptível na intensidade da emissão e coloração da amostra
- 4= houve pequena alteração na intensidade da emissão, sem sangramento do pigmento
- 3= houve alteração considerável na intensidade da emissão e/ou sangramento do pigmento
- 2= houve perda de mais de 50 % na intensidade da emissão, mudança na coloração de emissão e/ou sangramento acentuado do pigmento
- 1= ausência de luminescência e coloração visível.

Tabela 3: Ranqueamento das amostras provenientes do ensaio de resistência química.

Reagente	Tempo de exposição	BTD-01	BTD-02
Ácido acético 5 % m/v	60 s	5	4
Carbonato de sódio 5% m/v	60 s	5	4
Amônia 20 % m/v	60 s	5	4
Álcool etílico 60 % m/v	60 s	5	4*
Etileno glicol 50 % m/v	60 s	4	4*
Sacarose 10 % m/v	60 s	5	3
Cloreto de sódio 5 % m/v	60 s	5	4
Combustível B	60 s	4	2*
Suor artificial (alcalino)	24 h	4	4
Suor artificial (ácido)	24 h	4	4

\* transferiu para o papel mata borrão.

O teste de resistência química de um impresso tem como objetivo atestar a sua segurança. A exposição das amostras aos reagentes selecionados visa verificar se o impresso seria resistente à contaminação por contato com alimento, fluido corporal, combustível ou produto de limpeza de uso comum. Um impresso de segurança deve manter sua integridade ao entrar em contato com as soluções que simulam esses agentes. A simulação tem por objetivo não apenas avaliar o efeito caso algum desses agentes serem derramados sobre o passaporte, mas também o simples fato de o usuário manusear o passaporte com as mãos contaminadas por estes. O papel utilizado como substrato foi o papel filtro qualitativo, devido às suas características de baixa reatividade e satisfatória absorção de tinta.

As duas tintas apresentaram desempenho satisfatório quanto às suas resistências, tendo como único limitante o fato de ter sido observado sangramento (transferência de um suporte para outro) dos pigmentos expostos aos solventes álcool etílico, etilenoglicol e combustível B, especialmente no caso do pigmento BTD-02 conforme Figura 39. A utilização de tintas passíveis de extração facilitada por algum tipo de solvente confere fragilidade ao item de segurança, visto que o contato com o solvente pode provocar desde manchas no impresso até o desaparecimento completo deste elemento de segurança.

Para reduzir o impacto desse sangramento no produto impresso, duas abordagens podem ser tomadas. Uma é o aumento na concentração do pigmento na tinta e a outra seria o aumento na quantidade de tinta aplicada. A alternativa escolhida seria adicionar mais pigmento à tinta e essa escolha foi feita por conta dos problemas relacionados com a espessura da tinta no impresso. A partir do ponto crítico da espessura da camada de tinta ocorre a partir do momento em que a tinta perde sua capacidade de ancoragem no papel, ou seja, quando não há absorção suficiente no papel ou secagem suficiente da tinta. Nesses casos, a tinta tem seu tempo de secagem elevado, o que pode levar a consequências indesejadas tais como o deslocamento de frações da tinta para o verso do papel imediatamente acima na pilha (repinte), contaminação da chapa ou cabeça de impressão, levando a manchas nos impressos seguintes e até mesmo perda na resistência à abrasão.

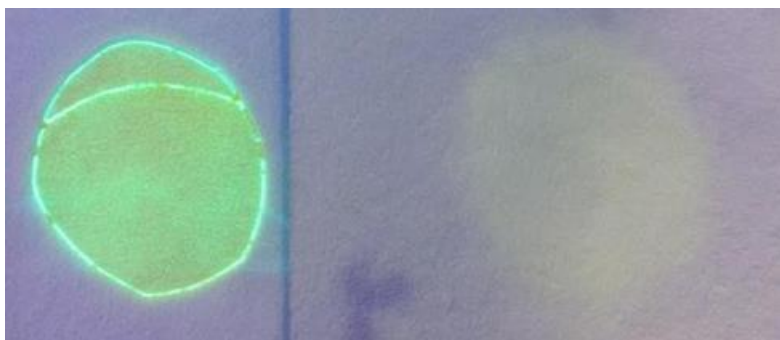


Figura 39: Amostra de BTD-02 após secagem e o papel mata borrão utilizado como suporte.

#### 4.2.4 Resistência à abrasão

Em termos de abrasão, apenas a amostra contendo o pigmento BTD-02 apresentou desgaste significativo após três ciclos de abrasão contra papel, conforme ilustrado na Figura 40. Desta forma, a tinta contendo BTD-02 foi classificada como em nível 5 e a tinta contendo BTD-01, como em nível 3.

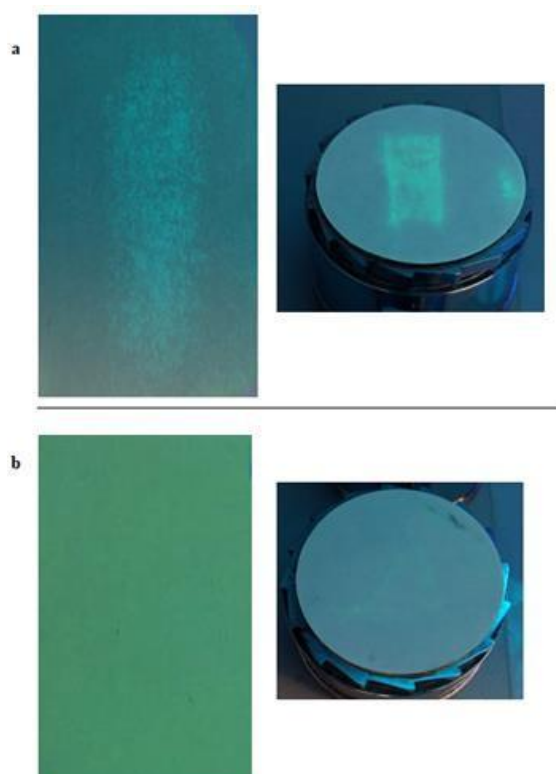


Figura 40: Tintas contendo BTD-01 (a) e BTD-02 (b) após abrasão, e os respectivos agentes abrasivos após a conclusão do ensaio sob exposição ao UV.

A determinação da abrasão é crítica para a definição dos parâmetros de durabilidade, visto que se trata especificamente da resistência superficial do impresso. Um elevado índice de abrasão pode ter como causa uma baixa adesão da tinta no substrato ou a utilização de um substrato com baixa resistência superficial, levando ao rompimento das fibras de celulose, que deslocam do papel carregando o impresso daquela região.

No ensaio de abrasão, a amostra (tinta aplicada em papel filtro) é atritada contra um papel poroso, nesse caso o papel fiduciário em branco. O papel fiduciário tem composição fibrosa definida como 100% algodão. Seu processo de fabricação consiste no depósito de uma massa de alta concentração de água que é depositada sobre uma tela, para drenagem. De forma a conferir as características de espessura, gramatura e lisura necessárias, essa massa é prensada contra a tela por um cilindro. Temos então a formação de um papel com uma face mais lisa (em contato com o cilindro) e uma face menos lisa (em contato com a tela). O lado tela é aquele que entra em contato com o impresso.

Um impresso pode sofrer abrasão proveniente de duas fontes, sendo elas o papel de impressão ou a tinta nele aplicada. De forma a eliminar a interferência da resistência do papel, as amostras foram aplicadas em folhas do mesmo lote de papel filtro e foram avaliadas em pares no instrumento. Sempre um par de amostras, contendo um impresso de BTD-01 e um de BTD-02. Mesmo mantidas essas condições, no BTD-02 houve uma considerável perda de massa por abrasão, que pode ser percebida visualmente.

Não foi observado nenhum resíduo de fibras de papel filtro nos agentes abrasivos utilizados. Desta forma, temos que o resultado encontrado de abrasão pode ter sido ocasionado tanto por uma característica diretamente relacionado à qualidade da tinta, sem interferência do papel, como também pela alta porosidade do papel, que impediu que a tinta pudesse ancorar de maneira apropriada. Sendo assim, deverá ser selecionada resina com maior especificidade ou substrato com menor porosidade para aumento do poder de adesão do pigmento na folha, evitando a ocorrência de deslocamento por abrasão. Outra solução é a aplicação de uma camada de verniz incolor sobre o impresso após secagem, para que este haja como uma barreira protetora, impedindo o desgaste prematuro do impresso de segurança.

### 4.3 Análise dos dados

Após a realização dos ensaios foi percebido que as amostras BTD-01 e BTD-02 apresentavam potencial para utilização como marcadores de segurança. No entanto, para que essa hipótese fosse comprovada foram tomadas duas abordagens. A primeira abordagem foi verificar se as amostras seguiam uma distribuição normal. A seguir, foi verificado se estas tinham desempenhos similares ou se uma das tintas apresentava desempenho superior se comparada com a outra.

Para realização dos testes, todos os ensaios foram classificados de acordo com a escala arbitrária detalhada no Quadro 6, inclusive o ensaio de Solidez à Luz, para igualar os parâmetros de avaliação, e listados na Tabela 4.

Tabela 4: Conjunto de dados .

Ensaio	Classificação conforme Quadro 6	
	BTD-01	BTD-02
Solidez à luz	4	3
Resistência ao calor	5	5
Abrasão	3	5
Ácido acético (5 % m/v)	5	4
Carbonato de sódio (5 % m/v)	5	4
Amônia (20 % m/v)	5	4
Álcool etílico (60 % m/v)	5	4
Etileno glicol (50 % m/v)	4	4
Sacarose (10 % m/v)	5	3
Cloreto de sódio (5 % m/v)	5	4
Combustível B	4	2
Suor artificial (alcalino)	4	4
Suor artificial (ácido)	4	4

Em todos os casos os valores foram obtidos a partir de amostras em triplicata. Para avaliação da possibilidade de utilização dos pigmentos BTD-01 e BTD-02 como pigmentos de segurança, os valores encontrados através da escala arbitrária foram tratados como variáveis discretas. Na Tabela 5 é apresentada a estatística descritiva para os dois pigmentos, obtidos a partir da ferramenta de Análise de Dados do MS Excel. Os dados utilizados como referência são aqueles apresentados na Tabela 4.

Tabela 5: Estatística descritiva para BTD-01 e BTD-02.

<b>Parâmetros</b>	<b>BTD-01 (A)</b>	<b>BTD-02 (B)</b>
Média	4,5	3,8
Erro padrão	0,2	0,2
Mediana	5	4
Moda	5	4
Desvio padrão	0,7	0,8
Variância da amostra	0,4	0,6
Curtose	0,0	1,5
Assimetria	-0,9	-0,8
Mínimo	2	3
Máximo	3	2
Soma	5	5
Número de eventos (n)	13	13

Considerando os valores de assimetria e curtose (contidos no intervalo de -2 e +2), entende-se que os resultados encontrados para as amostras apresentam tendência à distribuição normal. Caso seja confirmada essa hipótese, os dados poderão ser tratados por métodos paramétricos quanto ao seu atendimento a uma hipótese nula. Testes paramétricos tem como sua principal característica sua maior precisão se comparado aos testes não paramétricos.

Uma das maneiras de se testar a hipótese de uma distribuição seguir o modelo normal é a utilização do método não paramétrico de Kruskal-Wallis. Nesse estudo, optou-se por considerar o tradicional nível de significância de 5 %.

No teste de Kruskal-Wallis os critérios ranqueados são avaliados quanto ao atendimento da hipótese nula ( $H_0$ : o conjunto de dados pertence a uma distribuição normal) ou sua rejeição ( $H_1$ : o conjunto de dados não pertence a uma distribuição normal). Para que seja considerada aceita a hipótese nula, o valor calculado do parâmetro deve ser superior àquele encontrado na tabela de Shapiro-Wilk ( $W_{\text{tab}}$ ) para o nível de significância selecionado. Considerando o nível de significância de 5 %, foi obtido um  $W_{\text{tab}} = 0,866$ . Após cálculo dessa propriedade, observou-se um  $W_{\text{BTD-01}}$  igual a 0,749 e um  $W_{\text{BTD-02}}$  igual a , ambos inferiores ao  $W_{\text{tab}}$ , o que leva para os dois pigmentos à rejeição da hipótese nula. Ou seja, tanto para BTD-01 quanto para BTD-02 não foi observada uma distribuição normal nos valores obtidos experimentalmente.



A partir dessa constatação, voltou-se para uma abordagem não-paramétrica para que fosse possível determinar se os dois pigmentos eram estatisticamente semelhantes ou se um apresentava desempenho superior ao outro. Com base na média calculada para BTD-01 e BTD-02, presente na Tabela 5, a hipótese formulada foi a de que BTD-01 apresenta desempenho superior como marcador de segurança se comparado a BTD-02.

Considerando que os dados foram obtidos de escalas arbitrárias e o tamanho da reduzido de amostras, optou-se pela utilização do teste não-paramétrico de Mann-Whitney, utilizando a tabela de U e considerando o nível de significância de 5 %.

O critério de avaliação quanto ao atendimento da hipótese nula pelo Teste de Mann-Whitney é tal que o menor calculado de  $U_{exp}$  deve ser superior ao valor tabelado  $U_{tab}$ , para o nível de significância avaliado. Desta forma, temos que pela tabela de U, bicaudal, para o nível de significância de 5 %, o menor  $U_{exp}$  deve ser maior do que 45. Considerando que o  $U_{exp}$  calculado a partir das observações para BTD-01 foi de 35 e para BTD-02 foi de 108, pode-se rejeitar a hipótese nula, e desta forma a tinta BTD-01 estatisticamente não apresenta performance igual a tinta contendo BTD-02 a um nível de significância de 5 %. Ou seja, existe sim um pigmento com desempenho superior como marcador de segurança, e este se trata do BTD-01.

## 5 Conclusões e Recomendações

A opção pela utilização de tintas luminescentes como elemento de autenticidade em impressos de segurança traz diversas vantagens ao produto. No entanto, a escolha do pigmento luminescente (luminóforo) correto é a parte mais crítica do processo.

Um pigmento que tenha baixa resistência levará a uma queda na vida útil do documento, o que pode acarretar em situações tais como perda da confiança do público na qualidade do produto, alta taxa de falsificação e insegurança. O presente trabalho trouxe um estudo preliminar das propriedades de pigmentos a base de benzotiadiazola como alternativas no mercado de segurança, através da análise de dois compostos estáveis quanto a suas resistências químicas, físicas e afinidade à

composição da tinta. Os pigmentos a base de benzotiadiazola selecionados, aqui tratados como BTD-01 e BTD-02, foram provenientes de trabalhos de síntese realizados no Laboratório de Síntese e Química Fina da PUC-Rio, tendo sido aproveitados nesse trabalho.

Um breve estudo foi realizado com um pigmento a base de pontos quânticos de grafeno, no entanto sua baixíssima resistência ao UV o tornou uma opção pouco viável, no sentido de que a tinta formulada com esse pigmento teria como característica uma baixa solidez a luz, e portanto uma durabilidade reduzida. Esse pigmento foi considerado nesse estudo devido ao seu alto potencial de emissão de fótons quando estimulado com radiação UV, mesmo em baixas concentrações. No entanto, ao longo do trabalho, suas limitações começaram a se tornar mais evidentes, sendo a principal o seu estado físico, que impossibilita sua homogeneização e por conseguinte a aplicação em tintas pastosas.

Com relação às benzotiadiazolas, que foram os candidatos mais promissores, entende-se que a partir do conhecimento coletado e considerando a aplicação que se deseja, pode ser projetado um composto da mesma classe com características específicas para aplicações em produtos de segurança. A síntese deverá ter um bom rendimento para que o produto se torne atrativo economicamente.

O ensaio de solidez a luz foi utilizado como parâmetro de seleção devido à sua criticidade elevada, assim como o ensaio de abrasão. Um impresso pode sofrer abrasão por dois motivos: baixa resistência da tinta ou baixa resistência do papel. A partir da aplicação das tintas contendo BTD-01 e BTD-02 em um mesmo substrato, foi observado que a formulação contendo BTD-02 apresentou uma perda de massa por abrasão superior àquela apresentada pelo BTD-01, que pode ser percebida visualmente com auxílio de lâmpada UV. Os testes de resistência física aplicados foram entendidos como suficientes para determinação da aplicabilidade dos pigmentos testados quanto ao propósito de conferir segurança ao impresso.

A solidez à luz é uma característica intrínseca de um bom pigmento, tendo capacidade limitada de melhoria por ajustes na formulação da tinta. Já a resistência a abrasão pode ser drasticamente otimizada a partir de ajustes na formulação, com ênfase nas características do verniz. Um ponto complementar que depende diretamente da formulação da tinta é a capacidade da tinta de difusão uniforme do pigmento. Em todas as formulações testadas, observou-se a formação do efeito

*coffee ring*, que é a migração de concentrações maiores de pigmento para as bordas do impresso, o que causa perda na definição da imagem. Para minimizar esse efeito, foi adicionado à formulação um pequeno percentual de etilenoglicol. Essa adição levou a uma redução desse efeito, porém não ao desaparecimento.

Os testes de resistências químicas foram realizados de forma comparativa com os parâmetros previstos quanto a qualidade do passaporte. Desta forma, não foram considerados ensaios exclusivos, visto que os reagentes aos quais uma tinta deve resistir variam de acordo com a aplicação pretendida. A seleção de reagentes teve como objetivo simular a exposição do impresso a substâncias utilizadas no dia-a-dia, que podem facilmente entrar em contato com um documento de identificação, tais como gêneros alimentícios, produtos de limpeza ou até mesmo a transpiração. As duas amostras apresentaram bom desempenho nesses testes, no entanto, devido à solubilidade dos pigmentos em solventes orgânicos foi observado, em alguns casos, a migração do pigmento para o papel mata borrão, utilizado na secagem. Isso indica que o pigmento ao entrar em contato com solvente pode ser removido do impresso, o que é uma situação que merece atenção e estudos adicionais.

A natureza dos dados, que tem como essência uma abordagem qualitativa, através da observação de fenômenos que envolviam mudança perceptível na ordem de grandeza da quantidade de pigmento, impossibilitou uma abordagem mais robusta de avaliação, visto que não houve como estratificar os dados em uma escala de alta precisão. Devido a esta característica, não houve espalhamento nos valores para as replicatas em cada ensaio. As amostras que apresentaram discrepância durante a etapa de aplicação no substrato ou na avaliação espectrofotométrica não foram consideradas para fins de avaliação, visto que em todos os casos foi identificado que o erro era ocasionado pela falta de homogeneidade nas amostras, ocasionado pela ausência da etapa de filtração das tintas, o que causou a formação de alguns grumos. Levando em consideração o exposto, os resultados encontrados foram então tratados como numéricos, variando em uma escala de 1 a 5.

Os dados obtidos foram avaliados quanto à sua normalidade através do método de Shapiro-Wilk. Amostras que apresentam comportamento normal podem ser tratadas por métodos paramétricos, que possuem como característica sua maior sensibilidade. No entanto, foi observado que as amostras de BTD-01 e BTD-02 não

apresentavam comportamento normal. Desta forma, optou-se pela utilização do método não-paramétrico de Mann-Whitney para avaliação comparativa entre os desempenhos das duas formulações a base de benzotiadiazola.

A partir do ranqueamento e comparação dos dados, concluiu-se que as tintas não possuem comportamentos estatisticamente iguais a um nível de significância de 5 %, onde a tinta contendo BTD-01 apresenta-se como uma alternativa de desempenho superior se comparada à tinta contendo BTD-02.

### **5.1 Trabalhos futuros**

- Desenvolvimento de composto orgânico a base de benzotiadiazola mais robusto e com especificidade de propósito. O composto deverá ser preferencialmente sólido, solúvel em solvente orgânico e miscível com água e deverá ter afinidade com resinas acrílicas, para que seja possível a realização de estudos mais aprofundados de estabilidade e simulação de impressão;
- Avaliação da toxicidade dos complexos desenvolvidos;
- Melhorias na formulação, incluindo o estudo de resinas que confirmem melhores propriedades mecânicas na tinta;
- Expansão do escopo de utilização destes pigmentos passando a incluir a técnica de serigrafia.

## 6 Referências bibliográficas

AIWEN, Y. et al. Tunable photoluminescence studies based on blue-emissive carbon dots and sequential determination of Fe(III) and pyrophosphate ions. **Spectrochimica Acta part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 222, artigo 117231, 2019.

AROUCA, A. M. **Estudo da aplicabilidade de marcadores luminescentes de disparos de armas de fogo**. Brasília, 2016. 151 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 105-E04**: Têxteis - Ensaio de solidez da cor – Parte E04: solidez da cor ao suor. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12040**: Tecnologia gráfica - Impressos e tintas de impressão - Avaliação da solidez à luz por meio de luz de arco de xenônio filtrada. Rio de Janeiro, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15368**: Tecnologia gráfica - Impressos de segurança - Terminologia. Rio de Janeiro, 2016.

ATAEEFARD, M.; NOURMOHAMMADIAN, F. Producing fluorescent digital printing ink: Investigating the effect of type and amount of coumarin derivative dyes on the quality of ink. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 254-260, 2015.

ATTIA, M. S.; ELSAADANY, S. A.; AHMED, K. A.; EL-MOLLA, M. M.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Inkjet Printable Luminescent Eu<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Doped in Sol Gel Matrix for Paper Tagging. **Journal of Fluorescence**, v. 25, 1.ed., p. 119-125, 2015.

AYDEMIR, C.; YENIDOĞAN, S. Light fastness of printing inks: A review. **Journal of Graphic Engineering and Design**, v. 9, n. 1, p. 37-43, 2018.

BACON, M.; BRADLEY, S. J.; NANN, T. Graphene Quantum Dots. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 31, p. 415-428, 2014.

BANCO CENTRAL DE LA REPUBLICA ARGENTINA. Banknotes and Coins | Current Issues. Disponível em:  
<[https://www.bcra.gob.ar/MediosPago/Emisiones\\_vigentes\\_i.asp](https://www.bcra.gob.ar/MediosPago/Emisiones_vigentes_i.asp)>. Acesso em: 01 set 2019.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. Família do Real. Disponível em:  
<<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/segundafamilia>>. Acesso em: 01 set 2019.

BANK OF CANADA. Bank Notes. Disponível em:  
<<https://www.bankofcanada.ca/banknotes>>. Acesso em: 01 set 2019.

BANK OF ENGLAND. Polymer Banknotes. Disponível em:

<<https://www.bankofengland.co.uk/banknotes/polymer-banknotes>>. Acesso em: 01 set 2019.

BECH, M. et al. Payments are a-changin' but cash still rules. **BIS Quarterly Review**, p. 67-80, 2018.

BEREZHNYTSKA, O. et al. The New Nanosized Systems on the Basis Eu(III) Complexes as Precursors for Organic Electroluminescent Diodes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 590, p. 58-65, 2014.

BRANCHER. Colour and its reproduction. Disponível em: <<http://www.brancher.com/-La-couleur-et-sa-reproduction-.html?lang=en>>. Acesso em: 01 set 2019.

CALVERT, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3299-3305, 2001.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S.F. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

CHI, S. et al. Excitation Wavelength-Dependent Dual-Mode Luminescence Emission for Dynamic Multicolor Anticounterfeiting. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 11, p. 18548–18554, 2019.

CUI, X. X. et al. A novel near-infrared nanomaterial with high quantum efficiency and its applications in real time in vivo imaging. **Nanotechnology**, v. 29, n. 205705, 2018.

DONG, L. et al. Green anhydrous assembly of carbon dots via solar light irradiation and its multi-modal sensing performance. **Dyes and Pigments**, v. 165, p. 287-293, 2019.

ESTUDO DA COR. Espectro Eletromagnético. Disponível em: <<https://estudodacor.wordpress.com/aspectos-fisicos/espectro-da-luz/espectro-2/>>. Acesso em: 06 jun 2019.

EUROPEAN CENTRAL BANK. Banknotes and coins circulation. Disponível em: [https://www.ecb.europa.eu/stats/policy\\_and\\_exchange\\_rates/banknotes+coins/circulation/html/index.en.html](https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/banknotes+coins/circulation/html/index.en.html). Acesso em: 01 set 2019.

FAZENDA, M.R. et al. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4.ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1146p.

FEDERAL RESERVE. Volume of currency in circulation, in billions of notes as of December 31 of each year. Disponível em: <[https://www.federalreserve.gov/paymentsystems/files/coin\\_currircvolume.pdf](https://www.federalreserve.gov/paymentsystems/files/coin_currircvolume.pdf)>. Acesso em: 01 set 2019.

FILHO, L. S. G. **Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópicas do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo**. 2010. 111 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física,

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

GANESAN, P.; RAJINI, V.; RAJKUMAR, R.I. Segmentation and edge detection of color images using CIELAB Color Space and Edge Detectors. **IEEE, INTERACT-2010**, p. 393-397, 2010.

GEMALTO. Levels of identity security and groups of secure features (2019). Disponível em: <<https://www.gemalto.com/govt/security-features/levels-identity-security>>. Acesso em: 10 dez 2019.

GEMALTO. Passport security features: 2019 report Anatomy of a secure passport. Disponível em: <<https://www.gemalto.com/govt/travel/passport-security-design>>. Acesso em: 10 dez 2019.

GILL, A. A. S. et al. Nanomaterial-based optical and electrochemical techniques for detection of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: a review. **Microchimica ACTA**, v. 186, 2019.

GUAN, X. et al. Efficient Detection of Trace  $Hg^{2+}$  in Water Based on the Fluorescence Quenching of Environment-friendly Thiol-functionalized Poly(vinyl alcohol) Capped CdS Quantum Dots Nanocomposite. **Analytical Sciences**, v. 32, p. 161-166, 2016.

IRANI, M. M. *et al.* Photophysical properties of novel functionalized fluorescent dyes based on diketopyrrolopyrrole and application in inkjet printing ink. **Journal of Luminescence**, v. 199, p. 499-508, 2018.

HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. W.; MIN, B.  $Lu^{3+}/Yb^{3+}$  and  $Lu^{3+}/Er^{3+}$  co-doped antimony selenide nanomaterials: synthesis, characterization, and electrical, thermoelectrical, and optical properties. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 141, p.1-8, 2013.

HARE, C. H. **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Pittsburgh: Technology Publishing Company, 1994. 514p.

HONG, D. et al. Size-Dependent Immunochromatographic Assay with Quantum Dot Nanobeads for Sensitive and Quantitative Detection of Ochratoxin A in Corn. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 7062-7068, 2017.

HONG, H. et al. An intrinsically radioactive metal-organic framework (MOF) nanomaterial for Cerenkov luminescence-triggered cancer phototherapy: focused on deep-tissue tumor. **European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging**, v. 44, 2017.

HOU, X. et al. Tunable solid-state fluorescent materials for supramolecular encryption. **Nature Communications**, v. 6, 2015.

HP PLOTTER. Ink Formulations and Compositions. Disponível em: <<https://www.hpplotter.co.uk/worldofhp/ink-formulations-and-compositions>>. Acesso em: 01 set. 2019.

HUANG, W. et al. Hydrophilic Doped Quantum Dots “Ink” and Their Inkjet-

Printed Patterns for Dual Mode Anticounterfeiting by Reversible Cation Exchange Mechanism. **Advanced Functional Materials**, v. 29, 2019.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION. TECHNICAL REPORT. **Durability of machine readable passports**. v. 3.2, 2006.

INTERNATIONAL CIVIL AVIATION ORGANIZATION. **ICAO Doc 9303 – Part 2: Machine Readable Travel Documents – Specifications for the Security of the Design, Manufacture, and Issuance of MRTDs**. 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1817: Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of the effect of liquids**. 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4217: Currency codes**. 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION; INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **ISO/IEC 18745-1: Test methods for machine readable travel documents (MRTD) and associated devices -- part 1: physical test methods for passport books (durability)**. 2018.

JAIN, A.; BLUM, C.; SUBRAMANIAM, V. Fluorescence Lifetime Spectroscopy and Imaging of Visible Fluorescent Proteins. **Advances in Biomedical Engineering**, p. 147-176, 2009.

JINSIK, J. et al. Enhanced X-ray Excited Luminescence of LaF<sub>3</sub>:Ce/CdSeS Nanocomposites by Resonance Energy Transfer for Radiation Detection. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, p. 5319-5323, 2017.

KABOLI, F. et al. Upconverting Nanoengineered Surfaces: Maskless Photolithography for Security Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, p. 3590–3596, 2019.

KARANIKAS, E. K.; NIKOLAIDIS, N. F.; TSATSARONI, E. G. Novel digital printing ink-jet inks with “antifraud markers” used as additives. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 1-7, 2012.

KUMAR, P; SINGHAB, S.; GUPTA, B. K. Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications. **Nanoscale**, v. 8, p. 14297-14340, 2016.

KUMAR, S; SAHARE, P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. **Journal of Rare Earths**, v. 30, p. 761-768, 2012.

KUO, W. et al. Antimicrobial Amino-Functionalized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Eliminating Multidrug-Resistant Species in Dual-Modality Photodynamic Therapy and Bioimaging under Two-Photon Excitation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, p. 14438-14446, 2018.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3.ed. Boston: Springer Science+Business Media, LLC, 2006.



LI, X. et al. Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 31, p. 4929-4947, 2015.

LIN, L. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole-containing donor–acceptor–acceptor dyes for dye-sensitized solar cells. **Tetrahedron**, v. 68, n. 36, p. 7509-7516, 2012.

LIYANAGE, P. Y. et al. Carbon Nitride Dots: A Selective Bioimaging Nanomaterial. **Bioconjugate Chemistry**, v. 30, p. 111-123, 2019.

LOVELL, V. **Ink jet inks and substrates - novel approaches for their physical and optical properties characterization**. Michigan, 2006. 160p. Tese (Doutorado) – Department of Paper Engineering, Chemical Engineering, and Imaging, Western Michigan University.

LUCENA, M. A. M. **Síntese, caracterização e avaliação do sistema ZnAl 2O<sub>4</sub>:TR 3+ como marcador luminescente para resíduo de tiro**. Pernambuco, 2012. 102p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco.

MA, Y; WANG, S.; WANG, L. Nanomaterials for luminescence detection of nitroaromatic explosives. **TRAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 65, p. 13-21, 2015.

MAHESH, S.; LEKSHMI, C.L.; RENUKA, K.D.; JOSEPH, K. Simple and Cost-Effective Synthesis of Fluorescent Graphene Quantum Dots from Honey: Application as Stable Security Ink and White-Light Emission. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 33, p. 70-74, 2016.

MANCILHA, F. S. et al. Are Molecular 5,8- $\pi$ -Extended Quinoxaline Derivatives Good Chromophores for Photoluminescence Applications? **European Journal of Organic Chemistry**, v. 21, p. 4924-4933, 2006.

MANCILHA, F. S. et al. Cyclopalladated complexes of 4-aryl-2,1,3-benzothiadiazoles: new emitters in solution at room temperature. **Dalton Transactions**, v. 40, 2011.

MANISHA MANN, M.; SHUKLA, S.K.; GUPTA, S. A comparative study on security features of banknotes of various countries. **International Journal of Multidisciplinary Research and Development**, v. 2, p. 83-91, 2015.

MURPHY, C.J.; COFFER, J.L.; Quantum dots: a primer. **Applied Spectroscopy**, v. 56, 2002.

NAGARAJU, G. et al. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. **Materials Research Bulletin**, v. 94, p. 54-63, 2017.

NETO, B. A. D. et al. 2,1,3-Benzothiadiazole and Derivatives: Synthesis, Properties, Reactions, and Applications in Light Technology of Small Molecules. **European Journal of Organic Chemistry**, p. 228-255, 2013.

OLIVEIRA, C.L.N. **Excítons em sistemas quânticos 0-2D**. Ceará, 2005. 96p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará.

OMARY, M.A.; PATTERSON, H.H. **Luminescence, Theory**. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press, 2.ed., p. 1372-1391, 1999.

PAZINI, A.; MAQUEIRA, L.; STIELER, R.; AUCÉLIO, R. Q.; LIMBERGER, J. Synthesis, characterization and photophysical properties of luminescent non-symmetric 4-pyridyl benzothiadiazole derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 1131, p. 181-189, 2017.

PAZINI, A. et al. Phenoxy-benzothiadiazole dyes: Synthesis, photophysical properties and preliminary application in OLEDs. **Tetrahedron Letters**, v. 59, p. 2994-2999, 2018.

PILZ, C.F. **Influência das propriedades da resina nas propriedades de uma tinta base água**. Rio Grande do Sul, 2004. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

PITNEY BOWES-ALPEX, INC. (Connecticut). Robert M. Berler. **Fluorescent-ink-imprinted coded document and method and apparatus for use in connection therewith**. EUA n. PI US3614430, 10 mar 1969, 19 out 1971.

POLITO, G. et al. Template-Assisted Preparation of Micrometric Suspended Membrane Lattices of Photoluminescent and Non-Photoluminescent Polymers by Capillarity-Driven Solvent Evaporation: Application to Microtagging. **Scientific Reports**, v. 7, n. 8351, 2017.

PUBLIC REGISTER OF AUTHENTIC TRAVEL AND IDENTITY DOCUMENTS ONLINE. **Glossary – Technical terms related to security features and to security documents in general**. v. 8269, 2019.

PYNGROPE, D. et al. Synthesis, Characterization and Comparative Luminescence Studies of Rare-Earth-Doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, p. 2754-2758, 2018.

QINGYUN, L. et al. An efficient dye-sensitized NIR emissive lanthanide nanomaterial and its application in fluorescence-guided peritumoral lymph node dissection. **Nanoscale**, v. 10, p. 12573-12581, 2018.

REFIMAT: Produtos para impressão. Informações técnicas: parâmetros físico-químicos de tintas. Disponível em: <https://refimat.com.br/material-tecnico-remanufatura-de-cartuchos/informacoes-tecnicas-tintas-remanufatura-de-cartuchos/>. Acesso em: 01 set 2019.

ROSEMBERG, E.M. et al. Lifetime studies of security inks using a novel goniospectrometer with in situ aging capability. **Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques V**, 2004.

ROSSIER, R.; HERSCH, R. D. Hiding patterns with daylight fluorescent inks. Proceedings of the 19th Color and Imaging Conference Final, **Suíça, 2011**.

SAVITA, C. et al. Europium-doped gadolinium oxide nanoparticles: A potential photoluminescent probe for highly selective and sensitive detection of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 243, p. 579-588, 2017.

SILVA, J. Y. R. et al. A thermo-responsive adsorbent-heater-thermometer nanomaterial for controlled drug release: (ZIF-8, EuxTby)@AuNP core-shell. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 102, p. 578-588, 2019.

SUKHIKH, T. S. et al. Samarium, Europium, and Gadolinium Complexes with 4-(2,1,3-Benzothiadiazol-4-ylamino)pent-3-en-2-onate. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, v. 45, 1.ed., p. 30-35, 2019.

TOLOZA, C. A. T et al. Different approaches for sensing captopril based on functionalized graphene quantum dots as photoluminescent probe. **Journal of Luminescence**, v. 179, p. 83-92, 2016.

TRWOGA, P. F.; KENYON, A. J.; PITT, C. W. Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters. **Journal of Applied Physics**, v. 83, p. 3789-3794, 1998.

UbiQD, LLC. (New Mexico). Hunter McDaniel. **Quantum dot security inks**. EUA n. PI US9382432B1, 21 set 2015, 5 jul 2016.

UNIV WUHAN (Wuhan). ZHOU, Y. et al. **Water-based ultraviolet fluorescent anti-counterfeiting ink based on graphene quantum dots**. CH n. PI CN201611177051, 19 dez 2016.

UNIV JILIN (Changchun). Yang Bai; Zhao Xiaohuan; Zhu Shoujun; Hua Xiufang; Yang Dongrui; Yan Ying. **Carbon dots with high fluorescent quantum yield, and application thereof in fluorescent color development**. CH n. PI CN103395771, 20 nov 2013.

UNIV WUHAN (Wuhan). Zhou Yihua; Deng Yafeng; Qian Jun; Luo Yan; Zhao Wenxiu; Sun Hongguang; Wu Lihui. **Water-based ultraviolet fluorescent anti-counterfeiting ink based on graphene quantum dots**. CH n. PI CN106752380A, 31 mai 2017.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.

WANG, B. et al. Tunable Amphiphilicity and Multifunctional Applications of Ionic-Liquid-Modified Carbon Quantum Dots. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 6919 -6925, 2015.

WANG, S; WANG, L. Lanthanide-doped nanomaterials for luminescence detection and imaging. **TRAC-Trends in Analytical Chemistry**, v. 62, p. 123- 134, 2014.

WEN, S. et al. Synthesis of 4,7-Diphenyl-2,1,3-Benzothiadiazole-Based Copolymers and Their Photovoltaic Applications. **Macromolecules**, v. 42, n. 14, p. 4977-4984, 2009.

X-RITE. LAB Color Values. <Disponível em: <https://www.xrite.com/blog/lab-color-space>>. Acesso em: 01 set. 2019.

XU, C. et al. Optimization of conjugated polymer blend concentration for high performance organic solar cells. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 16437–16445, 2018.

XU, L. et al. The ratiometric fluorescent detection of anthrax spore biomarker based on functionalized silicon nanodots. **Chemical Papers**, v. 73, p. 1753-1759, 2019.

YANG, L. Characterization of inks and ink application for ink-jet printing: model and simulation. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 20, n. 7, p. 1149-1154, 2003.

YOON, B.; LEE, J.; PARK, I. S.; JEON, S.; LEE, J.; KIM, J.-M. Recent Functional Material Based Approaches to Prevent and Detect Counterfeiting. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 2388–2403, 2013.

YUAN, M.; FENG, W.; TIAN, Y. Metallo-supramolecular polymers derived from benzothiadiazole-based platinum acetylide complexes for fluorescent security application. **RSC Advances**, v. 8, p. 40794–4079, 2018.

ZAMORA, A. et al. Cyclometalated iridium(III) luminescent complexes in therapy and phototherapy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 360, p. 34-76, 2018.

ZHANG, X. et al. Benzo-2,1,3-thiadiazole-based, highly dichroic fluorescent dyes for fluorescent host–guest liquid crystal displays. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 1901-1904, 2004.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 3.ed. Zurique: Verlag Helvetica Chimica Acta, 2003. 647 p.

## Apêndice 1: Teste de Shapiro-Wilk

Teste de aderência:

Esse teste foi realizado para determinação da normalidade das distribuições obtidas, partindo-se das seguintes hipóteses:

$H_0$ : os dados seguem uma distribuição normal

$H_1$ : os dados não seguem uma distribuição normal

BTD-01	
$X_i$	Leituras
1	3
2	4
3	4
4	4
5	4
6	4
7	5
8	5
9	5
10	5
11	5
12	5
13	5

	Diferença	$a_i$	$a \times \text{diferença}$
$X_{13}-X_1$	2	0,5359	1,0718
$X_{12}-X_2$	1	0,3325	0,3325
$X_{11}-X_3$	1	0,2412	0,2412
$X_{10}-X_4$	1	0,1707	0,1707
$X_9-X_5$	1	0,1099	0,1099
$X_8-X_6$	1	0,0539	0,0539
		b=	1,98

$$ET = 0,749$$

$$W_{\text{tab}} = 0,866$$

$$ET > W? \quad \text{NÃO. REJEITA } H_0$$

$$\alpha P = 0,70$$

$$\alpha = 0,05$$

$$\alpha P > \alpha? \quad \text{SIM}$$

A hipótese nula foi rejeitada para o pigmento BTD-01 a um nível de significância de 5 %.

<b>BTD-02</b>	
$x_i$	Leituras
1	2
2	3
3	3
4	4
5	4
6	4
7	4
8	4
9	4
10	4
11	4
12	5
13	5

	Diferença	$a_i$	$a \times \text{diferença}$
$x_{13}-x_1$	3	0,5359	1,6077
$x_{12}-x_2$	2	0,3325	0,6650
$x_{11}-x_3$	1	0,2412	0,2412
$x_{10}-x_4$	0	0,1707	0
$x_9-x_5$	0	0,1099	0
$x_8-x_6$	0	0,0539	0
		$b=$	2,51

$ET=$  0,822  
 $W_{\text{tab}}=$  0,866  
 $ET > W?$  NÃO. REJEITA  $H_0$

$\alpha P=$  0,70  
 $\alpha=$  0,05  
 $\alpha P > \alpha?$  SIM

A hipótese nula foi rejeitada para o pigmento BTD-02 a um nível de significância de 5 %.

## Apêndice 2: Teste não paramétrico de Mann-Whitney

Esse teste não paramétrico tem por objetivo verificar se as amostras de BTD-01 e BTD-02 são estatisticamente iguais a um nível de significância de 5 %. Para a execução desse teste, a tinta contendo BTD-01 foi simbolizada pela letra A, e a tinta contendo BTD-02, pela letra B, sendo estabelecidas as seguintes hipóteses:

$H_0$ : os conjuntos de dados são estatisticamente iguais  $H_1$ : os conjuntos de dados são diferentes

As amostras foram ranqueadas utilizando como critério uma ordem crescente dos valores encontrados.

Amostra	Resultado	Ranking
B	2	1
A	3	3
B	3	3
B	3	3
A	4	11
A	4	11
A	4	11
A	4	11
A	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
B	4	11
A	5	22
A	5	22
A	5	22
A	5	22
A	5	22
A	5	22
A	5	22
B	5	22
B	5	22

Com base no ranking apresentado, foram calculados os valores de  $U_{obs}$  para as amostras A e B, obtendo os valores de  $U_1=35$  e  $U_2=108$ , conforme cálculos abaixo demonstrados:

$$U_1 = 13 \times 13 + \frac{13 \times (13 + 1)}{2} - 212 = 35$$

$$U_2 = 13 \times 13 + \frac{13 \times (13 + 1)}{2} - 139 = 108$$

$U_{obs} < U_{tab}$ , logo temos que a hipótese nula foi rejeitada e que as amostras não são estatisticamente iguais a um nível de significância de 5 %.

Dessa forma, temos que o pigmento BTD-01 apresenta desempenho superior ao pigmento BTD-02 para a aplicação como marcador de segurança.