



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102019027549-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102019027549-9

(22) Data do Depósito: 20/12/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 06/07/2021

(51) Classificação Internacional: B41M 3/14; G07D 7/1205; G07D 7/14; C09K 11/77.

(52) Classificação CPC: B41M 3/14; G07D 7/1205; G07D 7/14; C09K 11/77.

(54) Título: USO DE COMPLEXOS DE EURÓPIO (III) COMO MARCADORES LUMINESCENTES

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 32479123000143. Endereço: AV. FERNANDO FERRARI, Nº514 - GOIABEIRAS, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29075-910, Brasileira; INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO ESPIRITO SANTO, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 10838653000106. Endereço: AV. RIO BRANCO, 50, SANTA LUCIA, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29056-225, Brasileira

(72) Inventor: CLEBSON DE JESUS MACRINO; ELIAS MEIRA DA SILVA; LIVIA DE MARIN LAZZARI; WANDERSON ROMÃO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 20/12/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 02/12/2025

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

USO DE COMPLEXOS DE EURÓPIO (III) COMO MARCADORES LUMINESCENTES

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se ao uso de compostos metais terras raras para aplicação como marcadores luminescentes para aplicação como elementos de segurança em documentos que exigem controles contra imitações e falsificações e o processo de preparo dos mesmos. Pode-se citar como exemplo desses documentos cédulas monetárias, passaporte, cheques, carteira nacional de habilitação entre outros. As formulações podem ser usadas como marcadores ópticos de segurança, devido às propriedades luminescentes e a identificação rápida, simples e sensível.

Fundamentos da Invenção

[002] A documentoscopia é a parte da química forense que está relacionada com o estudo de documentos a fim de se verificar sua autenticidade. Ela possui um cunho criminalístico visando não só determinar a veracidade de documentos como também descobrir a autoria da falsificação e os meios que foram empregados.

[003] A falsificação de documentos é caracterizada como um crime de inteligência e dentro da documentoscopia destaca-se como principais documentos alvos de fraudes: papel moeda, selos, carteira nacional de habilitação, carteira de identidade, certificado de registro de veículo, certificado de registro e licenciamento de veículo e cheques.

[004] Com o avanço das tecnologias digitais como equipamentos de cópias, impressão e processamento de imagem, permitiram que o documento falsificado seja praticamente indistinguível do documento original a olho nu.

[005] O uso de itens de segurança que sejam de fácil e rápida percepção para evitar a falsificação são de grande importância, neste contexto o uso de novos materiais aplicados nas áreas com respostas à luz IR (infravermelho) ou UV (ultravioleta), ganham destaque por atender ao requisito de rápida identificação. Materiais provenientes de lantanídeos, como o európio, demonstram ser potenciais marcadores luminescentes para a autenticidade de documentos, visto a grande aplicação luminescente.

[006] A propriedade luminescente dos íons lantanídeos é, principalmente, originada de transições envolvendo os orbitais parcialmente ocupados 4f. A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, porque os íons lantanídeos não têm absorvidades molares altas. Então, usa-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência, oriunda de transições intraconfiguracionais da camada 4f, geralmente observada na região do visível. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico conhecido como “efeito antena”.

[007] Essa capacidade que os complexos luminescentes de lantanídeos têm de absorver radiação com frequência característica do ligante e emitir com frequência característica do íon metálico, faz com que estes sejam denominados de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs). E a eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado. Dentre os lantanídeos merecem destaque os elementos európio, térbio e túlio que emitem na região da visível luz vermelha, verde e azul respectivamente.

Estado da Arte

[008] No âmbito patentário, alguns documentos descrevem a obtenção de formulações luminescentes.

[009] O documento PI 1001409-8 A2 descreve as preparações, propriedades luminescentes e a termoestabilidade do polimetilmetacrilato (PMMA) dopado com 20 complexos β -dicetonatos de európio e térbio

trivalentes, que produzem as cores vermelha e verde quando submetida à radiação ultravioleta em diferentes comprimentos de onda (254 e 366 nm) atuando como um sistema com comportamento bicolor. A presente invenção difere desse documento por não usar o polímero PMMA em sua composição.

[010] O documento WO2008085271 descreve um método para a produção de uma partícula de sílica impregnada com um dopante de terras raras. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não utilizar sílica em sua composição.

[011] O documento US20040262547 descreve marcador que compreende um vidro à base de borossilicato, e um dopante terra rara, de preferência um lantanídeo. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não utilizar vidro em sua composição.

[012] O documento EP2694600 descreve partículas de materiais de óxido inorgânico com pelo menos um metal de transição ou um elemento de lantanídeo. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não óxidos com metais de transição.

[013] O documento US4451530 cita várias substâncias com propriedades luminescentes, inclusive utilizando európio. A presente invenção difere deste documento devido as substâncias utilizadas na combinação com o Eu_2O_3 .

[014] O documento US4705300 descreve um artigo variável óptico de película fina e método que tem uma mudança de cor de ouro para verde com mudança no ângulo de luz incidente. O revestimento de interferência é uma combinação de película fina depositada a vácuo de três camadas e é compreendido de uma camada de cromo, uma camada de fluoreto de magnésio e uma camada de alumínio 18 nessa ordem. A presente invenção difere deste documento devido as substâncias utilizadas como marcadores luminescentes.

[015] Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos que descrevem as técnicas da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Breve Descrição da Figura

[016] A Figura 1 representa o esquema das sínteses dos complexos de európio (III) estudados.

Descrição Detalhada da Invenção

[017] Esta invenção refere-se ao uso de complexos de európios como novos marcadores luminescentes para aplicação como elementos de segurança em documentos.

[018] Síntese dos picratos de európio (III) hidratados: $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$: Inicialmente foi obtido o carbonato básico hidratado de európio (III) a partir do Eu_2O_3 (5,0 g). Foi adicionado ácido clorídrico concentrado na suspensão do óxido em água (800 mL). Em seguida, sob aquecimento (85-90 °C), foi adicionado uréia até pH de aproximadamente 7. Foi utilizado 2,0 g do carbonato básico hidratado de európio (III) e foi feita uma suspensão aquosa (100 mL) e sob aquecimento (90 °C) adicionou-se ácido pícrico até que todo carbonato básico hidratado de európio (III) fosse consumido. A solução foi filtrada e deixada em repouso a temperatura ambiente para cristalização. Os cristais obtidos de coloração amarela foram deixados para secar a temperatura ambiente e armazenados em frasco âmbar. Análise elementar- experimental (calculado) % para $[\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}]$: Eu^{3+} , 15,50 (14,70); C, 20,60 (20,90); H, 2,50 (2,73); 11,83 (12,19). IV (cm^{-1}): ν_{asNO_2} (1558 (s)), ν_{sNO_2} (1335 (s)), γ_{CH} (797 (m)); para o ácido pícrico livre, ν_{asNO_2} (1526 (s)), ν_{sNO_2} (1539 (s)), γ_{CH} (782 (m)).

[019] Síntese dos picratos de európio (III) com a delta-valerolactama: [Eu(pic)3.(DVL)3]: Mantendo – se a relação molar 1:3 ([Eu(pic)3.(H2O)11] : DVL), o picrato de európio (III) hidratado foi solubilizado em álcool etílico. Foi adicionado o ligante delta-valerolactama e em seguida trietilortoformiato. O sistema ficou sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo. O sólido obtido foi lavado com éter etílico, secos à temperatura ambiente e armazenado em frasco âmbar. Análise elementar- experimental (calculado) % para [Eu(pic)3.(DVL)3]: Eu³⁺, 13.37 (13.40); C, 35.88 (34.87); H, 3.09 (2.93); N, 14.39 (14.79). IV (cm⁻¹): νC=O ((s)), ν_{ass}NO₂ ((s)), ν_sNO₂ ((s)), γCH ((m)); para DVL livre, νC=O ((s)).

[020] Síntese dos picratos de európio (III) com a epsolon-caprolactama: [Eu(pic)3.(EPK)3]: Mantendo – se a relação molar 1:3 ([Eu(pic)3.(H2O)11] : EPK), o picrato de európio (III) hidratado foi solubilizado em álcool etílico. Foi adicionado o ligante epsolon-caprolactama e em seguida trietilortoformiato. O sistema ficou sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo. O sólido obtido foi lavado com éter etílico, secos à temperatura ambiente e armazenado em frasco âmbar. Análise elementar- experimental (calculado) % para [Eu(pic)3.(EPK)3]: Eu³⁺, 13.01 (12.93); C, 37.39 (36.69); H, 3.39 (3.33); N, 14.34 (14.26). IV (cm⁻¹): νC=O ((s)), ν_{ass}NO₂ ((s)), ν_sNO₂ ((s)), γCH ((m)); para EPK livre, νC=O ((s)).

[021] Síntese dos picratos de európio (III) com a oenanolactama: [Eu(pic)3.(OEN)3]: Mantendo – se a relação molar 1:3 ([Eu(pic)3.(H2O)11] : OEN), o picrato de európio (III) hidratado foi solubilizado em álcool etílico. Foi adicionado o ligante oenanolactama e em seguida trietilortoformiato. O sistema ficou sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo. O sólido obtido foi lavado com éter etílico, secos à temperatura ambiente e armazenado em frasco âmbar. Análise elementar- experimental (calculado) % para [Eu(pic)3.(OEN)3]: Eu³⁺, 12.40 (12.48); C, 38.46 (38.43); H, 3.70 (3.69); N, 13.80 (13.79). IV (cm⁻¹): νC=O (1528 (s)), ν_{ass}NO₂ (1554 (s)), ν_sNO₂ (1335 (s)), γCH (783 (m)); para OEN livre, νC=O (1649 (s)).

[022] Nesse estudo, os complexos [Eu(pic)₃.(DVL)₃], [Eu(pic)₃.(EPK)₃] e [Eu(pic)₃.(OEN)₃] se mostraram como uma nova alternativa como materiais luminescentes de segurança para a aplicação em documentoscopia. A identificação dos complexos nos documentos ocorre de forma rápida, simples e sensível, uma vez que comprimentos de ondas de menores energia são capazes de proporcionar a emissão de luz dos complexos.

[023] Essas características tornam esses materiais inovadores para serem aplicados como marcadores luminescentes

REIVINDICAÇÕES

1. Marcadores luminescentes compreendendo uma mistura de lantanídeos com um ligante que absorve luz e transfere essa energia para o íon lantanídeo, denominado de dispositivo molecular conversor de luz (DMCL), **caracterizados por** compreender:

a) O lantanídeo usado é o Európio (III);

b) Os DMCL consistem em delta-valerolactama - (DVL): C_5H_9NO , epsolon-caprolactama - (EPK): $C_6H_{11}NO$ e oenanolactama - (OEN): $C_7H_{13}NO$.

2. Marcadores luminescentes de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados pelo** fato do lantanídeo usado ser o Európio (III) Eu^{3+} .

3. Marcadores luminescentes de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados por** serem confeccionados primeiramente pela síntese dos picratos de európio (III) hidratados: $[Eu(pic)_3(H_2O)_{11}]$.

4. Marcadores luminescentes de acordo com a reivindicação 1, **caracterizados por** serem confeccionados a partir do $[Eu(pic)_3(H_2O)_{11}]$ combinado com os seguintes compostos: delta-valerolactama - (DVL): C_5H_9NO , epsoloncaprolactama - (EPK): $C_6H_{11}NO$ e oenanolactama - (OEN): $C_7H_{13}NO$.

5. Processo de preparo dos picratos de európio (III) hidratados $[Eu(pic)_3(H_2O)_{11}]$, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) Obter o carbonato básico hidratado de európio (III) a partir do Eu_2O_3 (5,0 g);

b) Adicionar ácido clorídrico concentrado na suspensão do óxido em água (800 mL);

c) Adicionar ureia até pH de aproximadamente 7, sob aquecimento (85-90° C);

d) Utilizar 2,0 g de carbonato básico hidratado de európio (III) e realizar uma suspensão aquosa (100 mL);

e) Sob aquecimento (90° C), adicionar ácido pícrico até que todo carbonato básico hidratado de európio (III) seja consumido;

f) Filtrar a solução e deixar em repouso a temperatura ambiente para cristalização.

6. Processo de preparo dos picratos de európio (III) com a delta-valerolactama: $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{DVL})_3]$, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** por compreender as etapas de:

- a) Solubilizar o picrato de európio (III) hidratado $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ em álcool etílico mantendo a relação molar 1:3;
- b) Adicionar o ligante delta-valerolactama e em seguida trietilortoformiato;
- c) Manter o sistema sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo;
- d) Lavar com éter etílico o sólido obtido e secar à temperatura ambiente.

7. Processo de preparo dos picratos de európio (III) com a epsolon-caprolactama: $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{EPK})_3]$, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) Solubilizar o picrato de európio (III) hidratado $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ em álcool etílico mantendo a relação molar 1:3;
- b) Adicionar o ligante epsolon-caprolactama e em seguida trietilortoformiato;
- c) Manter o sistema sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo;
- d) Lavar com éter etílico o sólido obtido e secar à temperatura ambiente.

8. Processo de preparo dos picratos de európio (III) com a oenanolactama: $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{OEN})_3]$, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) Solubilizar o picrato de európio (III) hidratado $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ em álcool etílico mantendo a relação molar 1:3;
- b) Adicionar o ligante oenanolactama e em seguida trietilortoformiato;
- c) Manter o sistema sob agitação até o aparecimento de um sólido amarelo;
- d) Lavar com éter etílico o sólido obtido e secar à temperatura ambiente.

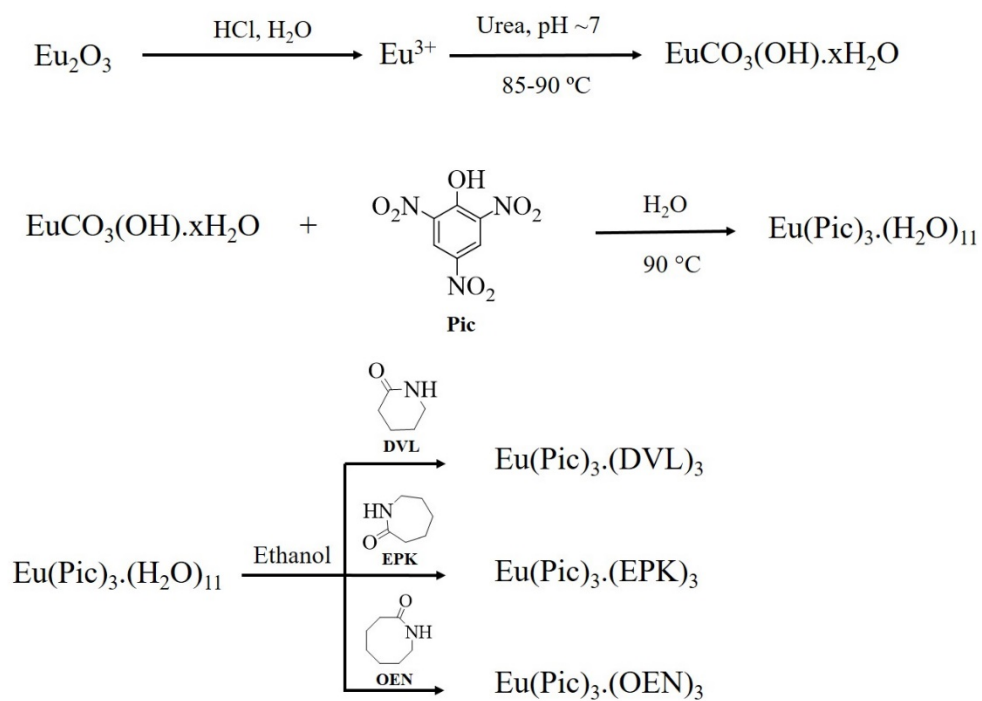
9. Método de verificação de autenticidade de documentos utilizando os marcadores luminescentes, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) Incidir no objeto uma radiação UV na faixa de na faixa de 250 – 500 nm e observar a luminescência detectar a luminescência gerada;

b) considerar como falso o objeto testado que não apresente as cores correspondentes.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelos** comprimentos de onda UV incidentes no objeto utilizados em serem de 254, 312, 365 e 320-400 utilizando uma fonte de luz-UV de alto desempenho, tal qual a Lumatec Spirtelite 400 nm.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** uso da fonte de luz-UV de alto desempenho, Lumatec Spirtelie 400, na modalidade de comprimento de onda de 365 nm, visto que a emissão de luz é mais intensa quando comparada à dos comprimentos de onda de 254 nm e 312 nm.

DESENHO**Fig. 01**