



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE
LUMINESCENTE DO ZnO E DO ZrO₂ DOPADOS COM EURÓPIO E SUAS
APLICAÇÕES NA CIÊNCIA FORENSE”**

YASMIM RAFAELLA C. P. BERNARDES

Catalão - GO

2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Yasmim Rafaella Caixeta Pinto Bernardes

Título do trabalho: Síntese, caracterização e investigação da propriedade luminescente do ZnO e do ZrO₂ dopados com európio e suas aplicações na ciência forense.

3. Informações de acesso ao documento:

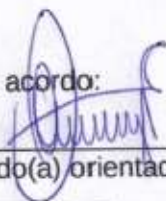
Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 22 / 10 / 18

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE LUMINESCENTE DO ZnO E DO ZrO₂ DOPADOS COM EURÓPIO E SUAS APLICAÇÕES NA CIÊNCIA FORENSE”

YASMIM RAFAELLA C. P. BERNARDES*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás–Regional Catalão, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

*Bolsista CAPES

Catalão - GO

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Bernardes, Yasmim Rafaella Caixeta Pinto
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA
PROPRIEDADE LUMINESCENTE DO ZnO E DO ZrO₂ DOPADOS
COM EURÓPIO E SUAS APLICAÇÕES NA CIÊNCIA FORENSE
[manuscrito] / Yasmim Rafaella Caixeta Pinto Bernardes. - 2018.
v, 77 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade
Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós
Graduação em Química, Catalão, 2018.

Bibliografia.

Inclui fotografias, abreviaturas, símbolos, tabelas, lista de figuras,
lista de tabelas.

1. sol-gel. 2. luminescência. 3. óxido de zinco, dióxido de zircônio. 4.
impressão digital. 5. európio. I. Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira de,
orient. II. Título.

CDU 546



Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Yasmim Rafaella Caixeta Pinto Bernardes**

Aos 28/09/2018 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Síntese, Caracterização e Investigação da Propriedade Luminescente do ZnO e do ZnO Dopados Com Európio e suas Aplicações na Ciência Forense**” apresentada pela candidata: **Yasmim Rafaella Caixeta Pinto Bernardes**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

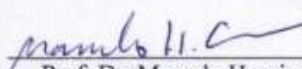
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa	Titular	UNB – Brasília
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Titular	UFG – Catalão

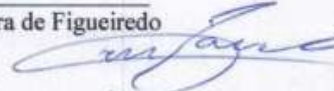
Resultado Final: APROVADO.

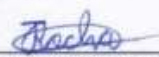
Parecer da Comissão Julgadora:

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.


Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo


Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa


Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado


Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
Assistente em Administração

Não houve alteração no título.

Houve. O novo título passa a ser:



*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Yasmim Rafaella Caixeta Pinto Bernardes** realizada em 28 de Setembro de 2018.*

Prof. Dr. Albertmeiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha mãe, que sempre foi meu alicerce, me apoiando em todos os momentos e me amparando nas dificuldades.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da perseverança, da sabedoria, da coragem, e, sobretudo pela força para chegar até aqui.

À todos os amigos e familiares, pelo suporte e amparo nos momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo pelo apoio, paciência, incentivo e confiança na realização deste trabalho.

Aos colegas de mestrado e doutorado pelos momentos compartilhados, risadas e apoio nos intensivos dias de estudo ao longo desta etapa.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela realização das medidas fotoluminescentes.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução pela realização das medidas de MEV.

Ao professor Dr. Hélder Nagai Consolaro pelo auxílio na parte fotográfica.

Ao Perito Criminal Régis pela valorosa contribuição na avaliação das impressões digitais.

A UFG, em especial, a Unidade Acadêmica Especial de Química da Regional Catalão, por toda a estrutura de equipamentos e reagentes.

A CAPES e CNPq pelo fomento à pesquisa.

Enfim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concretizado.

Sobre ele repousará o Espírito do Senhor, Espírito de sabedoria e de entendimento, Espírito de prudência e de coragem, Espírito de ciência e de temor ao Senhor.

Isaías 11:2

RESUMO

Recentemente, materiais luminescentes têm despertado interesse na comunidade científica e pericial devido às suas propriedades únicas. Estes materiais luminescentes estão sendo utilizados na produção de reveladores papilares com excelentes vantagens sobre os métodos comumente empregados. Esses materiais são baseados em matrizes inorgânicas dopadas com íons TR^{3+} . No presente trabalho matrizes de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de zircônio (ZrO_2) dopados com diferentes concentrações do íon terra-rara európio(III) foram sintetizadas para a revelação de impressões digitais. Os materiais foram obtidos pelo processo sol-gel e caracterizados por difração de raios X, fotoluminescência e microscopia eletrônica de varredura para avaliação das propriedades estruturais. Os resultados de DRX apontaram o ZnO hexagonal e ZrO_2 com diferentes composições de fase tetragonal e monoclinica. Os resultados fotoluminescentes indicaram que a porcentagem de európio influencia diretamente nas propriedades ópticas dos materiais sintetizados. Os materiais sintetizados revelaram a impressão digital com contornos nítidos que possibilitam a identificação. A ampliação microscópica permite visualizar a aderência dos materiais pelos resíduos das impressões digitais. Por fim, os processos luminescentes do íon Eu^{3+} dopado em diferentes matrizes proporcionam a ampliação da gama de reveladores papilares. Os resultados encontrados contribuem no desenvolvimento de novos materiais para a revelação de impressões digitais.

Palavras-chave: sol-gel, luminescência, dopagem, európio, óxido de zinco, dióxido de zircônio, impressão digital.

ABSTRACT

Recently, luminescent materials have aroused interest in the scientific and expert community due to their unique properties. These luminescent materials are being used in the production of papillary developers with excellent advantages over the commonly employed methods. These materials are based on inorganic matrices doped with TR^{3+} ions. In the present work, zinc oxide (ZnO) and zirconium dioxide (ZrO_2) matrices with different concentrations of the earth-rare ion europium (III) were synthesized for the development of fingerprints. The materials were obtained by the sol-gel process and characterized by X-ray diffraction, photoluminescence and scanning electron microscopy to evaluate the structural properties. The XRD results showed ZnO hexagonal and ZrO_2 with different tetragonal and monoclinic phase compositions. The photoluminescent results indicated that the percentage of europium directly influences the optical properties of the synthesized materials. The synthesized materials revealed the fingerprint with clear contours that enable identification. The microscopic magnification allows visualizing the adherence of the materials by the residues of the fingerprints. Finally, the luminescent processes of Eu^{3+} doped in different matrices provide the widening of the range of papillary developers. The results found contribute to the development of new materials for the development of fingerprints.

Keywords: sol-gel, luminescence, doping, europium, zinc oxide, zirconium dioxide, fingerprint.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1—Detalhes das cristas papilares e sulcos no desenho digital. .	17
Figura 2—Representação esquemática dos processos de excitação e emissão.	23
Figura 3—Distribuição eletrônica do európio em níveis de energia e efeito de blindagem ao campo externo com destaque para os elétrons do subnível 4f.	27
Figura 4— Estrutura do ZnO em diferentes formas cristalinas.	30
Figura 5—Fases cristalinas do ZrO ₂	30
Figura 6—Agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.	33
Figura 7—Difratogramas do ZnO dopado com 1, 2 e 5% de európio sem e com tratamento térmico à 300°C.	40
Figura 8—Desvio do 2θ no pico (101) do ZnO:Eu dopado com diferentes concentrações de európio (1, 2 e 5%) sem tratamento térmico.	42
Figura 9—Difratogramas do ZrO ₂ dopado com 1 e 2% de európio sem e com tratamento térmico à 800°C.	45
Figura 10—Espectros de emissão fotoluminescente do ZnO dopado com 1%, 2% e 5% de Eu ³⁺ . λ _{exc} =350,7 nm.	48
Figura 11— Representação esquemática do Modelo de Banda Larga. (1) antes da excitação, (2) excitação sobre o <i>gap</i> cria elétrons na BC e buracos na BV e (3) recombinação elétron-buraco.	49
Figura 12—Espectros de emissão fotoluminescente do ZnO:1%Eu ³⁺ com tratamento térmico entre 100 e 500°C. λ _{exc} =350,7 nm.	52
Figura 13—Espectros de emissão fotoluminescente do ZrO ₂ dopado com 1% e 2% de Eu ³⁺ sem tratamento térmico e tratados termicamente à 800°C. λ _{exc} =350,7 nm.	54
Figura 14— Ampliação microscópica da ID revelada pelo ZrO ₂ :1%Eu. .	59

Figura 15— Impressão digital revelada pelo ZnO:Eu.	60
Figura 16— Impressão digital revelada pelo ZrO ₂ :Eu.....	61
Figura 17— Impressões digitais reveladas pelo ZnO:Eu sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$	62
Figura 18— Impressões digitais reveladas pelo ZrO ₂ :Eu sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$	63
Figura 19— Marcação dos pontos característicos da impressão digital no ZrO ₂ :Eu	65
Figura 20— Marcação dos pontos característicos da impressão digital no ZnO:Eu	66
Figura 21— Impressões digitais reveladas em superfícies do cotidiano sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1—Tipos de luminescência.....	24
Tabela 2— Planos cristalográficos e ângulos de difração do ZnO hexagonal.....	41
Tabela 3—Atribuições das emissões FL internas do íon Eu^{3+} no $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$	55
Tabela 4— Valores calculados para R e coordenadas da intensidade (Y) no $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$	58

LISTA DE ABREVIATURAS

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

TR – Terras-raras

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Energia dispersiva de raios X

DRX – Difração de raios X

UV – Ultravioleta

FL – Fotoluminescência

ICDD – International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Dados de Difração)

nm – nanômetro

g – grama

ID – Impressão Digital

IDL – Impressão Digital Latente

ZrO₂:Eu³⁺ – ZrO₂:Eu

ZnO:Eu³⁺ – ZnO:Eu

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	IDENTIFICAÇÃO FORENSE—IMPRESSÕES DIGITAIS.....	17
1.1.1	Técnicas para revelação de impressões digitais latentes.....	20
1.2	LUMINESCÊNCIA	23
1.2.1	Emissão fotoluminescente.....	24
1.3	O ÍON EURÓPIO(III)	26
1.4	MATERIAIS HOSPEDEIROS NANOESTRUTURADOS.....	29
1.4.1	Processo Sol-Gel.....	32
2	OBJETIVOS	35
2.1	OBJETIVO GERAL	35
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1	SÍNTESE DE ZNO DOPADO COM EURÓPIO	36
3.2	SÍNTESE DE ZRO ₂ DOPADO COM EURÓPIO	36
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
3.3.1	Difração de raios X	37
3.3.2	Emissão Fotoluminescente.....	38
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.4	REVELAÇÃO DAS IMPRESSÕES DIGITAIS	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
4.1.1	Difração de Raios X.....	40
4.1.2	Estudo da Propriedade Luminescente.....	48
4.1.3	Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura	59
4.1.4	Revelação das Impressões Digitais.....	60
5	CONCLUSÃO.....	69
6	REFERÊNCIAS	71

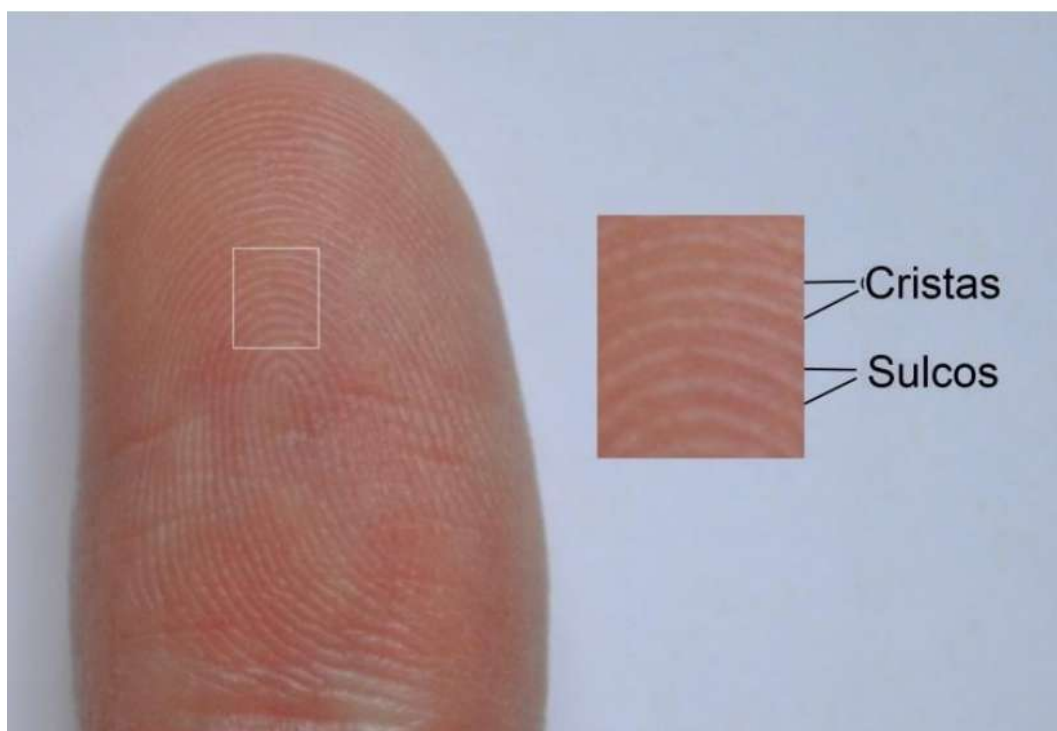
1 INTRODUÇÃO

1.1 IDENTIFICAÇÃO FORENSE—IMPRESSÕES DIGITAIS

A identificação forense baseia-se no reconhecimento de que finas características físicas e marcas deixadas por objetos ou pessoas são diferentes. Comumente, em cenas de crime são deixadas evidências que auxiliam o trabalho pericial na busca da autoria criminal, entre elas estão as impressões digitais.(SAKS, 2010)

Impressões digitais são marcas que reproduzem o desenho digital formado nas pontas dos dedos. O desenho digital é originado do formato das "cristas papilares" da pele, que são os relevos situados nas pontas dos dedos, e os intervalos que separam as cristas são denominados "sulcos interpapilares". (LEMOS, 2014)

Figura 1—Detalhes das cristas papilares e sulcos no desenho digital.



Fonte: TADA, 2011.

O primeiro método científico amplamente aceito e baseado na individualização para identificação forense foi proposto pelo criminologista francês Alphonse Bertillon, em 1870. Este método foi baseado nas medidas do corpo humano (conhecido como sistema antropométrico), porém apresentou falhas que conduziram ao abandono da técnica. Com os avanços científicos da época o uso da impressão digital tornou-se uma promissora ferramenta para identificação.(SAKS, 2010)

O primeiro relato fundamentado do uso das impressões digitais na identificação humana foi publicado pelo médico e superintendente escocês Henry Faulds, em 1880, na revista *Nature*. Percebendo que as impressões digitais poderiam ser uma solução para o crescente problema de identificação criminal, Faulds provou, baseado em seus estudos, a individualidade e a permanência das características das impressões digitais ao longo do tempo. Por volta de 1912, Faulds desenvolveu um sistema silábico de classificação das impressões digitais. (HUTCHINS, 2011)

Em 1888 Galton iniciou sua pesquisa na área das impressões digitais após ter sido convidado para ministrar uma palestra sobre investigação pessoal. Após analisar a antropometria na identificação criminal ele se tornou um crítico da técnica, foi quando em suas pesquisas deparou-se com o artigo de Faulds. Após alguns anos de estudos, ele publicou seu livro "*Fingerprints*" (1892), descrevendo não apenas sobre a permanência e individualidade das impressões digitais mas também sobre o desenvolvimento de um conceito de classificação com enumerações alfabéticas dos três padrões de impressões digitais, baseado nas características pelas quais as impressões digitais podem ser identificadas. Alguns anos depois da publicação do livro, o sistema de classificação proposto por Galton mostrou-se rudimentar, não sendo apropriado para catalogação e identificação de criminosos. (HUTCHINS, 2011)

O nascimento dos sistemas modernos de classificações deu-se através dos conceitos introduzidos por Vucetich e Sir Edward Henry. Vucetich iniciou os primeiros arquivos de impressões digitais baseados nos padrões de Galton e desenvolveu um novo sistema de classificação baseado em subcategorias, que em 1904 foi publicado no livro *Comparative Fingerprint: The*

New Argentine System. Edward Henry, baseado em métodos matemáticos, dividiu os registros de impressões digitais em um grande número de agrupamentos primários para os tipos de padrões pré-estabelecidos por Galton. Tanto Vucetich quanto Henry ganharam reconhecimento na área de identificação criminal e ambos os sistemas se mostraram eficientes, sendo adotados como métodos de identificação criminal tanto pela polícia, como pela comunidade científica da época. A partir disso, à medida que outras agências adotavam esses sistemas de classificação, eles eram frequentemente modificados. (HUTCHINS, 2011)

Embora os sistemas de classificação das impressões digitais se mostrassem úteis para identificação de reincidentes, eles não ajudavam muito na apreensão de criminosos pela impressão digital deixada na cena de crime. Com inúmeras modificações nos sistemas de classificação, a retenção de um banco de dados cada vez maior de impressões digitais pelos órgãos criminais e a enorme demora pela busca manual de impressões digitais suspeitas com as conhecidas, tornou-se cada vez mais necessário a adoção de medidas mais eficientes na identificação criminal. A solução para este problema veio com a invenção do computador e automação dos dados, possibilitando o confronto da impressão digital suspeita com o banco de dados, facilitando assim a identificação. (HUTCHINS, 2011)

Como as marcas papilares deixadas pelos dedos são diferentes para cada indivíduo, fato que foi cientificamente comprovado através das pesquisas supramencionadas, o reconhecimento humano através de impressões digitais tornou-se uma ferramenta poderosa na ciência forense. Cada impressão digital possui seus elementos individuais, assegurando suas particularidades, e o seu reconhecimento é feito através da comparação de pontos característicos denominados minúcias. (PARK, 2018; RIVALDERÍA, 2017)

Ao examinar a estrutura das impressões digitais pode-se notar variações que permitem diferenciá-las em alguns critérios. O primeiro nível de comparação está relacionado ao tipo dos padrões, representado pelo comportamento das linhas papilares dos dedos. De acordo com o método de

classificação de Vucetich pode ser classificada como Arco, Verticilo, Presilha Externa ou Presilha Interna e este aspecto macroscópico permite afirmar se duas digitais em comparação são de tipos iguais ou não. O segundo nível de comparação envolve a correspondência no tipo e na localização das minúcias, que dada sua grande variabilidade, é a base fundamental da identificação das impressões digitais, pois está relacionado com a comparação em posições definidas na análise. (RIVALDERÍA, 2017)

Diante do contexto abordado, a única inviabilidade encontrada para que exista um confronto entre impressões digitais suspeitas e banco de dados está no fato de que, na maioria dos casos, as impressões digitais deixadas em cenas de crime estão invisíveis a olho nu, sendo normalmente denominadas como impressões digitais latentes. A IDL nada mais é que a reprodução do desenho digital deixado em superfícies por resíduos de suor, aminoácidos, proteínas e gorduras, que são secretados pela pele e requerem algum tipo de tratamento para que sejam visualizadas, envolvendo técnicas e materiais de revelação específicos. (YAMASHITA e FRENCH, 2011)

1.1.1 Técnicas para revelação de impressões digitais latentes

Para que as impressões digitais latentes estejam visivelmente expostas a maioria dos métodos de revelação envolvem reagentes químicos ou físicos, que promovem interações com as substâncias presentes nos resíduos que são deixados na superfície.(FIGINI, 2012)

Existem diversas técnicas disponíveis no mercado para a revelação de impressões digitais. Dentre os métodos mais conhecidos e empregados por peritos criminais estão o uso da ninidrina, cianoacrilato, nitrato de prata, vapor de iodo e técnicas de pós.

O nitrato de prata reage com os cloretos (sais) secretados pela pele tendo como produto da reação o cloreto de prata, que quando exposto à luz resulta na revelação dos contornos papilares em uma cor acinzentada. Além do reagente químico nitrato provocar a remoção dos aminoácidos e dos componentes gordurosos, resultando na decomposição da digital, a ID precisa

ser fotografada imediatamente pois normalmente a reação acaba preenchendo a região vazia entre as cristas papilares formando um borrão em toda superfície, inviabilizando o processo de identificação. (FIGINI, 2012)

A técnica envolvendo cianoacrilato baseia-se em uma reação química de polimerização que acontece entre o éster de cianoacrilato e os componentes da impressão digital, produzindo um depósito visível sobre os fragmentos existentes. Porém, devido à toxicidade, a revelação precisa do uso de capelas ou ambientes fechados para controle de exaustão dos gases gerados, além do controle de temperatura entre 59-65°C, pois o superaquecimento da cola pode levar a formação de ácido cianídrico que é extremamente venenoso.(FIGINI, 2012)

A ninidrina reage com os aminoácidos deixados nos resíduos da IDL evidenciando as cristas em tons avermelhados ou marrons, porém o tempo de revelação médio varia em torno de 10 dias à temperatura ambiente, o que não é tão vantajoso. (SEBASTIANY, 2013) Outro ponto importante é que a ninidrina é uma substância cancerígena, devendo ser evitado o contato com a pele, exigindo extrema cautela e atenção no manuseio e revelação. (FIGINI, 2012)

A técnica de vapor de iodo é umas das mais antigas e baseia-se em uma interação/absorção física do iodo pelo material que compõe os resíduos da IDL. Quando os cristais de iodo são aquecidos ocorre uma sublimação que produz um vapor de coloração acastanhada. Em contato com a superfície contendo a impressão digital esse vapor é absorvido, resultando na revelação dos contornos papilares. Além deste método ser insensível para impressões digitais não recentes, tóxico e corrosivo para superfícies metálicas, a fotografia precisa ser imediata porque geralmente a impressão digital tende a desaparecer à medida que é exposta. (FIGINI, 2012)

Portanto, a utilização destes métodos têm demonstrado contratempos com relação ao manuseio e aplicação, devido a problemas como alta toxicidade ocupacional e ambiental dos reagentes envolvidos, decomposição da impressão digital pela reação com os reagentes químicos

dos reveladores e até mesmo demora na revelação à temperatura ambiente, o que inviabiliza e prolonga o processo de identificação.

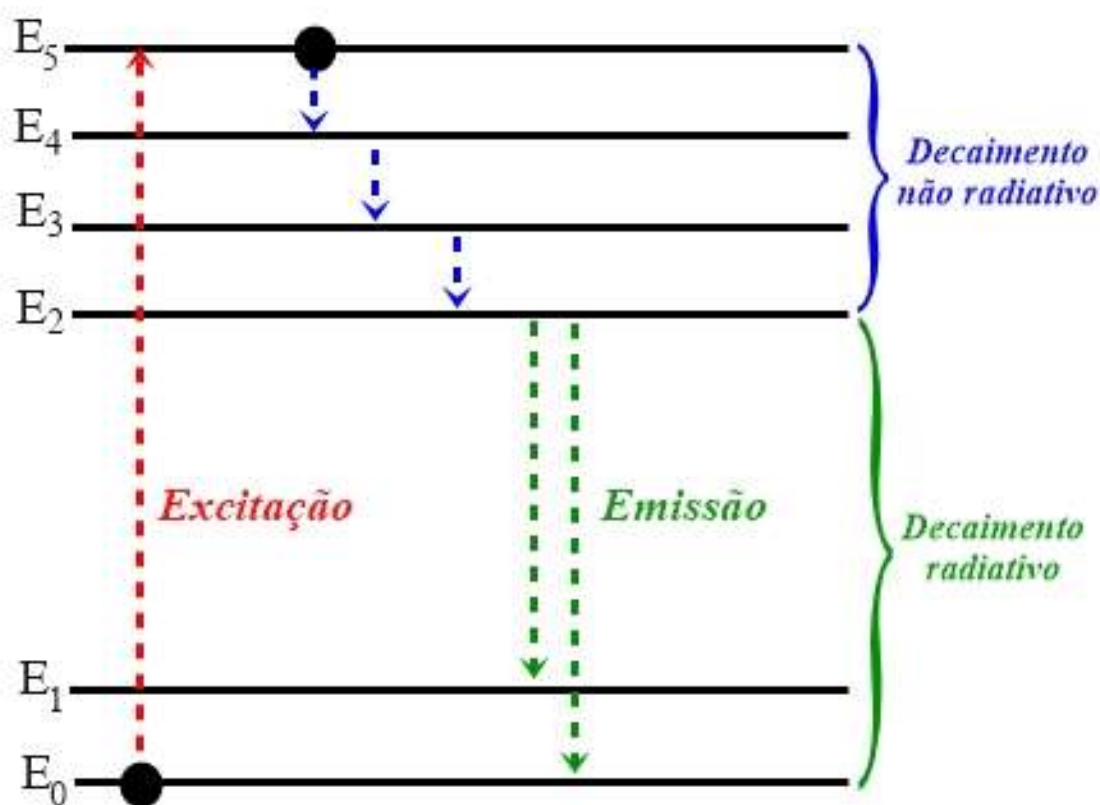
Com isso, a aprimoração de novos reveladores papilares tem sido discutido entre a comunidade científica e pericial (SODHI, 2016; QIN, 2013; PEIXOTO, 2010), a fim de melhorar as condições de trabalho, no que se refere a identificação papiloscópica, especialmente no que se trata de métodos rápidos, simples, eficientes, práticos, com custos acessíveis e sem prejuízos inerentes à saúde do revelador.

A revelação papilar envolvendo o uso de pós é, sem dúvida, uma das técnicas de maior praticidade utilizadas na revelação de impressões digitais. Esta técnica tem como princípio de atuação a aderência gerada pelas forças de interação eletrostáticas, tipicamente forças de van der Waals e interações do tipo ligação de hidrogênio, entre as partículas do pó utilizado e os diversos compostos da impressão digital latente. Desde o surgimento dessa técnica os pós já sofreram muitas evoluções, e atualmente pode-se dispor de quatro tipos de pós: regular, metálico, termoplástico e luminescente. (FIGINI, 2012, PARK, 2017) Dentre eles, o uso de pós luminescentes tem vantagens em superfícies reflexivas ou multicoloridas onde o contraste normalmente é um problema com os pós convencionais. (CHAMPOD, 2004; PARK, 2017) Com isso, um campo que vem recebendo grande destaque nas pesquisas científicas para revelação de IDL baseia-se no uso de pós luminescentes.

1.2 LUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência baseia-se na emissão de radiação eletromagnética por uma substância quando submetida a um estímulo de energia. Ao receber esse estímulo, os elétrons excitados desta substância retornam ao seu estado fundamental por meio de transições radiativas, liberando energia. Normalmente essa emissão de radiação ocorre na região visível do espectro eletromagnético, mas também pode ocorrer em outras regiões, como ultravioleta ou infravermelho. (DE FIGUEIREDO, 2015) A Figura 2 ilustra os processos de excitação e emissão de um material a partir da representação esquemática dos níveis de energia.

Figura 2—Representação esquemática dos processos de excitação e emissão.



O estado E_0 representa o estado fundamental e os estados entre E_1 e E_5 correspondem aos estados excitados. Em baixas temperaturas ou na

ausência de energia de excitação o nível E_0 fica ocupado, entretanto, quando um material é submetido à uma excitação os elétrons ocupam o nível de maior energia E_5 . Como pode ser observado na Figura 2 os intervalos energéticos entre os níveis E_5 e E_2 são pequenos o que favorece o decaimento de energia não radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A emissão de radiação eletromagnética é resultante de um decaimento radiativo de um nível excitado para o nível fundamental. Como o intervalo entre os níveis E_2 ao E_1 é maior a transição que acontece é radiativa, e gera a emissão de um fóton ao retornar ao estado fundamental. (DE LUCENA, 2004)

Existem distintos tipos de luminescência, que estão relacionados com a natureza da energia utilizada para promover a excitação. A Tabela 1 mostra os tipos mais comuns encontrados. (DE LUCENA, 2004)

Tabela 1—Tipos de luminescência.

TIPOS	NATUREZA DA EXCITAÇÃO
Quimioluminescência	Reação química
Catodoluminescência	Feixe de elétrons
Fotoluminescência	Radiação eletromagnética
Termoluminescência	Estimulo térmico
Bioluminescência	Reação química em seres vivos
Eletroluminescência	Voltagem elétrica

1.2.1 Emissão fotoluminescente

A fotoluminescência (FL) nada mais é do que um fenômeno ótico produzido quando um material é excitado e apresenta uma emissão de energia na forma de fótons. (DE LUCENA, 2004) Nos últimos anos, as características fotoluminescentes atraíram grande interesse no desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas de alta eficiência, possibilitando avanços na sociedade moderna. (DE FIGUEIREDO, 2015)

Existem diversos modelos que explicam as propriedades ópticas dos materiais, e entre eles existe um consenso de que a desordem estrutural é responsável pela emissão fotoluminescente. Para que um material apresente propriedade fotoluminescente é notável que exista uma condição mínima de ordem em um sistema desordenado, pois sistemas totalmente ordenados ou desordenados não apresentam esta mesma característica. (PEREIRA, 2014)

Diversos estudos na literatura (KASZEWSKI, 2018; YANG, 2014) relatam que o fenômeno fotoluminescente pode ser favorecido pela presença de impurezas e/ou defeitos em sólidos devido à formação de vários níveis de energia intermediários no *gap* (intervalo entre a banda de valência e a banda de condução) do material, criando assim, condições que favorecem o processo de emissão fotoluminescente. (DE LUCENA, 2004)

A luminescência é utilizada em diversas áreas do cotidiano como lasers (SHAHI, 2015), biossensores e bioimagem luminescente (NIU, 2014; WANG, 2018), ressonância magnética e tomografia computadorizada de raios X (GONZÁLEZ-MANCEBO, 2018; LIU, 2016; XIA, 2012), determinação fluorescente de fármacos (SANTOS, 2010;ZHANG, 2018). Recentemente, as aplicações envolvendo materiais luminescentes foram estendidas para a identificação de impressões digitais. (PARK, 2017)

Entre os materiais luminescentes, os materiais inorgânicos dopados com íons terras-raras tem recebido grande atenção devido às excelentes propriedades químicas e físicas, como alta intensidade luminescente e grande área de superfície. (PARK, 2017)

1.3 O ÍON EURÓPIO(III)

O elemento európio (Eu) de número atômico 63 e configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ é predominantemente encontrado no estado de oxidação trivalente, na forma do íon Eu^{3+} , e compõe um conjunto de elementos químicos da tabela periódica conhecidos como terras-raras. De acordo com a classificação da IUPAC, os terras-raras ou metais de terras-raras compreendem os lantanídeos (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) acrescidos dos elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) por apresentarem propriedades químicas semelhantes. (FILHO, 2014)

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre o íon Eu^{3+} (WU, 2018; PAWLIK, 2016; RAJAGUKGUK, 2016) por ser bastante utilizado na fabricação de dispositivos ópticos, em detrimento de suas propriedades especiais.

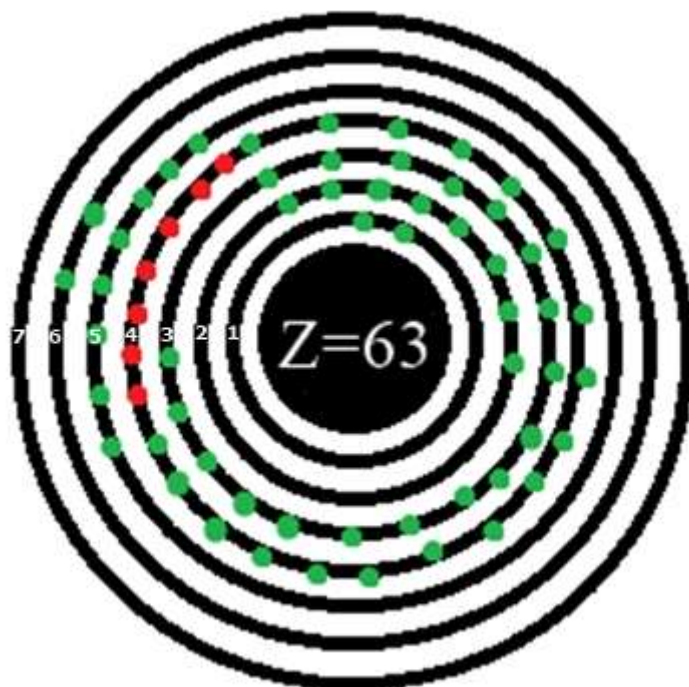
Esse elemento apresenta uma eficiente luminescência e seu espectro de emissão é composto de bandas finas e acentuadas, oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J= 0-6$). Entre as várias transições, a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 615 nm é a preferida do íon Eu^{3+} , conhecida por produzir intensa luminescência vermelha sob excitação. (RAJAGUKGUK, 2016) Nos espectros, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresentam baixa intensidade, sendo dificilmente notadas. (BINNEMANS, 2015)

O európio é denominado um elemento de *transição interna* em razão do elétron mais energético da distribuição eletrônica não se encontrar nas camadas mais externas, as que participam das ligações, e sim nas camadas mais internas do átomo. (FILHO, 2014) Essa particularidade possibilita uma das mais relevantes características desse elemento: o efeito de blindagem ao campo externo.

Conforme ilustrado na Figura 3 os elétrons de valência ocupam o subnível energético 4f (representado em vermelho) que se encontram

blindados pelos elétrons das camadas mais externas, em relação ao meio externo.

Figura 3—Distribuição eletrônica do európio em níveis de energia e efeito de blindagem ao campo externo com destaque para os elétrons do subnível 4f.



O efeito de blindagem exercido pelas camadas mais externas em relação ao campo externo refletem em um efeito direto na estrutura dos níveis de energia do íon Eu^{3+} . Como os orbitais $4f$ são bem protegidos pelos subníveis preenchidos $5s^2 5p^6$, as energias dos níveis eletrônicos não são muito influenciadas pelo ambiente químico no qual os íons Eu^{3+} estão situados. Isto conduz a um pequeno desdobramento dos subníveis de energia desse elemento quando inserido em uma matriz hospedeira. Como resultado transições agudas de natureza interna $f-f$ em energias bem definidas são observadas, sendo os efeitos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas do európio pouco significativos. (SHARMA, 2017; WU, 2018)

No entanto, a luminescência desse íon é fraca pois as transições ($4f-4f$) do európio são proibidas pela regra de Laporte, que permite apenas transições entre estados de paridade diferentes (exemplo: $d-f$). Como nesse

elemento as transições ocorrem devido aos estados de mesma paridade, não se observam bandas de absorção e emissão para o íon livre. (BINNEMANS, 2015)

Essa limitação na luminescência do európio é contornada pela presença de perturbações externas aos íons, como o campo cristalino da rede hospedeira. A interação com os íons Eu^{3+} resulta em uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas, compostas pela componente ímpar do campo ligante, de tal forma que a regra de Laporte é relaxada e as transições 4f-4f são possibilitadas. (BINNEMANS, 2015)

Dessa forma, o íon Eu^{3+} geralmente é utilizado como centro ativador da matriz hospedeira a fim de favorecer a emissão luminescente desses materiais. (SHRIVER, 2008) É importante ressaltar que a eficiência na luminescência dos materiais dopados com íons Eu^{3+} não depende apenas da dinâmica de excitação e emissão do íon ativador, mas também da sua interação com a matriz hospedeira. (DARSHAN, 2016; SHARMA, 2017)

Como as propriedades luminescentes do íon Eu^{3+} são fortemente influenciadas pela estrutura, tipo de ligante e natureza de ligação de seu ambiente local, as características luminescentes podem ser ajustadas variando o tipo de matriz hospedeira. (HERTLE, 2018)

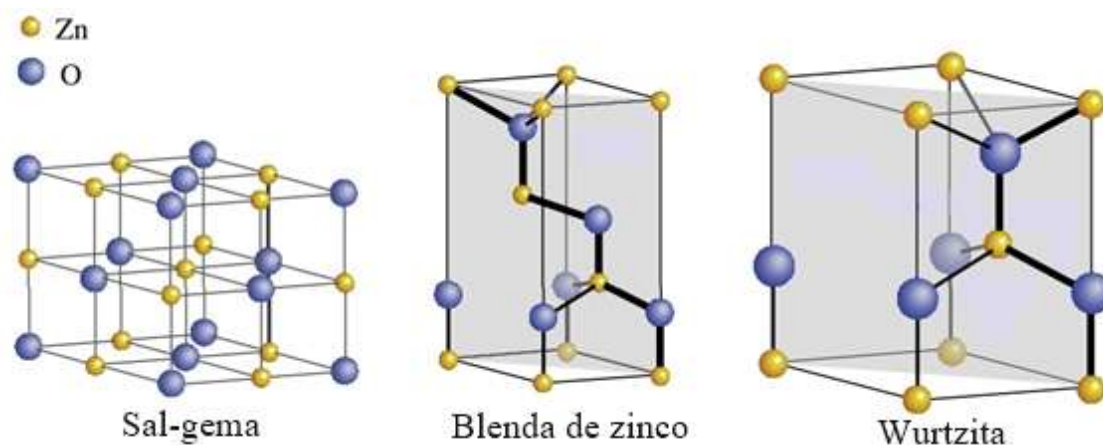
1.4 MATERIAIS HOSPEDEIROS NANOESTRUTURADOS

A utilização de matrizes nanoestruturadas para a produção de marcadores luminescentes foi estabelecida devido à observação de um comportamento sensível à presença de impurezas (íons/defeitos) e a possibilidade uma ampla faixa de luminescência à temperatura ambiente. (GAVRILOVIĆ, 2018) Em geral, hospedeiros eficientes estão baseados em materiais com alto índice de refração e resistência química, baixa energia de fônons, boa estabilidade química e um *band gap* largo que pode facilmente hospedar impurezas. (PATEL, 2013; SHARMA, 2017).

Dessa forma, matrizes de dióxido de zircônio e óxido de zinco foram escolhidas por apresentarem propriedades bastante úteis na fabricação de materiais luminescentes. Além das mudanças em suas propriedades ópticas, maior estabilidade de fase pode ser alcançada através da redução do tamanho dos cristais para o regime de escala nano. (AHEMEN e DEJENI 2018) Além disso, são materiais que apresentam menor toxicidade quando comparados às técnicas envolvendo o uso de materiais de nitrato de prata, ninidrina, cianoacrilato, vapor de iodo para revelação de impressões digitais.

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor quimicamente estável com *gap* largo de 3,37 eV e alta energia de ligação (60 meV). A principal característica relatada na literatura para seu uso como matriz hospedeira é o valor de *band gap* apresentado por este óxido e sua estrutura relativamente aberta, que o torna interessante para o processo de dopagem. O ZnO pode se cristalizar tanto na fase cúbica (blenda de zinco e sal-gema) quanto na fase hexagonal (wurtzita). (BAIRA, 2018; DOS REIS, 2015; MAYRINCK, 2014) A Figura 4 ilustra as fases cristalinas do ZnO.

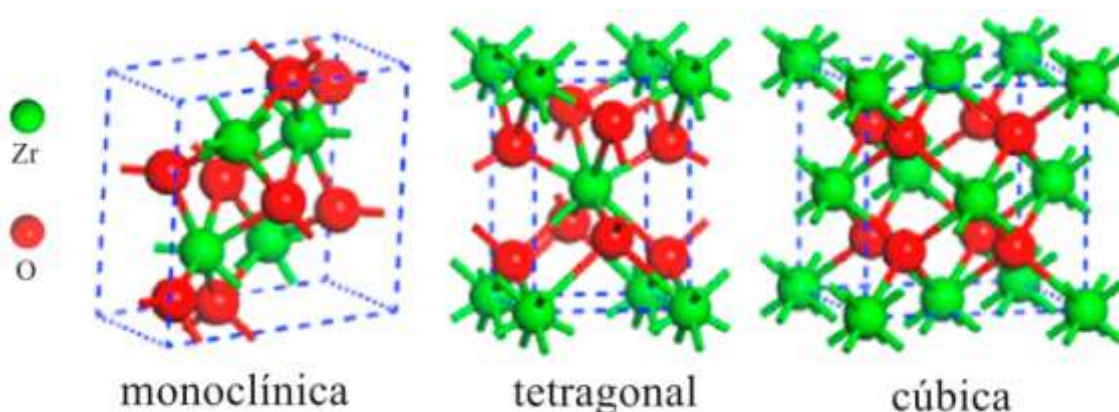
Figura 4— Estrutura do ZnO em diferentes formas cristalinas.



Fonte: Adaptado da ref. ÖZGÜR, 2018.

O dióxido de zircônio (ZrO_2) tem sido amplamente empregado como matriz fotoluminescente devido à sua excelente estabilidade fotoquímica, alto índice de refração, baixa energia de fônons ($\approx 470 \text{ cm}^{-1}$) e *gap* de banda larga de aproximadamente 5 eV podendo se cristalizar em três principais fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica (WANG, 2016), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5—Fases cristalinas do ZrO_2 .



Fonte: Adaptado da ref. LIANG, 2017.

Em condições ambientes o ZrO_2 monoclinico apresenta o Zr^{4+} coordenado por sete ânions, onde o zircônio é circundado por um tetraedro

com quatro oxigênios e outros três oxigênios formam uma estrutura trigonal plana. Em temperaturas entre 1170-2370°C o ZrO_2 tetragonal assume uma estrutura como de um octaedro distorcido com o Zr^{4+} coordenado por oito ânions, quatro oxigênios à uma distância de 0,2455nm e outros quatro a 0,2065nm. (KUMAR, 2015; ZHANG, 2005) A dopagem do óxido de zircônio com Eu_2O_3 é especialmente interessante devido à estabilização da fase tetragonal pelo Eu^{3+} . (CHORNII, 2017)

A dopagem com íons ativadores da luminescência na estrutura desses hospedeiros tem sido extensivamente utilizada na literatura. (DOS REIS, 2015; BAIRA, 2018; PIHLGREN, 2014; MANJUNATHA, 2018).

A eficiência de emissão luminescente em uma matriz hospedeira dopada com íon ativador é dependente de fatores como emissão radiativa (fóton), emissão não radiativa (multifotônica) e processos de transferência de energia entre os íons vizinhos Eu^{3+} e entre o sistema hospedeiro/ativador. As emissões radiativas dependem de fatores como local e simetria do íon emissor e, em consequência, também da fase cristalina da rede hospedeira, enquanto que emissões não radiativas dependem principalmente da energia de fônons da rede hospedeira. (SHARMA, 2017) Portanto, matrizes hospedeiras com baixa energia de fônons apresentam vantagens que favorecem a emissão luminescente dos materiais.

O relaxamento multifotônico depende da diferença de energia entre o estado emissor e o próximo estado abaixo, assim como a energia máxima do fônons da rede hospedeira. Se a diferença de energia for maior que cerca de 5-6 vezes a energia máxima de fônons da rede hospedeira, então as transições não radiativas se tornaram desprezíveis e a emissão será principalmente radiativa. (SHARMA, 2017) Dessa forma, quanto maior a diferença de energia entre estado excitado e o próximo estado abaixo menor é a probabilidade de perda de energia na forma não radiativa favorecendo a emissão luminescente. O uso de matrizes de *band gap* largo também minimiza a extinção do estado excitado de íons ativadores no processo luminescente. (LIU, 2015)

Como a eficiência de emissão luminescente também é dependente do processo de transferência de energia entre hospedeiro e ativador, sua compreensão é necessária. No processo de dopagem o ativador pode absorver diretamente a energia de excitação, promovendo um elétron do estado fundamental para estados excitados ou a energia pode ser transferida do hospedeiro para o ativador. (WAITE, 2013) Como a emissão produzida por excitação direta do európio é pouco eficiente, (KUMAR, 2016) a maioria das aplicações envolvendo o sistema hospedeiro-ativador estão baseadas na transferência eficiente de energia do hospedeiro para o íon Eu^{3+} com a finalidade de potencializar a emissão luminescente. (YADAV, 2017)

Nos dias atuais, é possível produzir nanopartículas cristalinas e altamente luminescentes, por meio de técnicas experimentais menos tóxicas, de menor custo e com boa reprodutibilidade sintética. Os procedimentos de síntese em meio aquoso têm sido amplamente utilizados para produção de semicondutores nanocristalinos e podem ser sintetizados a baixas temperaturas por rotas químicas, tais como o processo sol-gel. (ALCARAZ, 2016)

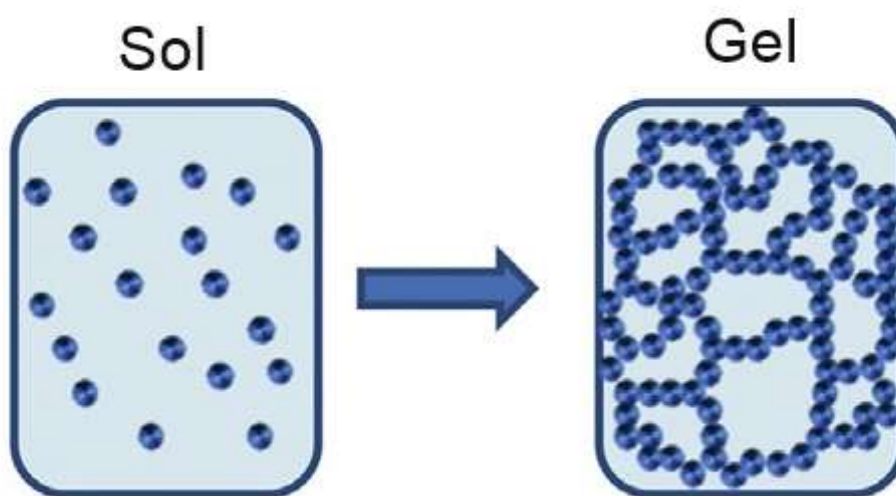
1.4.1 Processo Sol-Gel

Dentre os métodos de síntese para obtenção de nanocristais luminescentes, a técnica sol-gel tem recebido atenção crescente pela comunidade de pesquisa na atualidade, pois proporciona uma versatilidade e um controle excelente sobre a estrutura, forma e tamanho e, conseqüentemente, provoca bom controle sobre as propriedades químicas, físicas e ópticas dos materiais sintetizados. (KUMAR, 2015)

Esse método apresenta vantagens de trabalhar com os precursores em solução, proporcionando nanopartículas não aglomeradas, com alta pureza e homogeneidade (ALCARAZ, 2016) e envolve um método de síntese com boa reprodutibilidade, processamento simples e baixos custos de preparação em comparação a outros métodos. (DING, 2018)

O método sol-gel é baseado em uma rota de síntese onde, em determinado momento, ocorre a transição do sistema sol para o sistema gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol) e ao se ligarem formam fragmentos sólidos agregados, que crescem até o ponto que essas redes ocupem todo volume desse sistema. Esta transição pode ser melhor visualizada acompanhando a transformação na Figura 6. (MAYRINCK, 2014)

Figura 6—Agregação das partículas coloidais durante o processo sol-gel.



Fonte: Adaptado da ref.COMITE, 2017.

Durante a preparação das estruturas sol-gel acontecem quatro etapas: hidrólise, policondensação, secagem e decomposição térmica. (KUMAR, 2015) As duas principais reações que ocorrem com os precursores são hidrólise e condensação. A hidrólise é rapidamente iniciada mediante a solubilização dos precursores metálicos em água, que são solvatados pelas moléculas de água. O gel é formado pela reação de condensação das moléculas hidrolisadas. Tais reações de hidrólise e policondensação ocorrem simultaneamente, sendo suas cinéticas influenciadas, dentre outros fatores, pelo pH e temperatura, e, por isso, é importante manter o controle de tais parâmetros durante a síntese. (COMITE, 2017)

Com isso, o processo sol-gel é bastante utilizado na preparação de nanoestruturas luminescentes. Esses materiais luminescentes podem ser produzidos a partir de diversos materiais como, por exemplo, através da dopagem com íons terras-raras por apresentar inúmeras vantagens em relação aos reagentes químicos comumente utilizados na revelação de impressões digitais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar materiais que apresentam comportamento luminescente para revelar impressões digitais latentes. A composição dos materiais sintetizados envolve uma matriz de óxido metálico (ZnO e ZrO₂) contendo um íon terra-rara ativador (Eu³⁺).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de ZrO₂ e ZnO dopadas com európio pelo método sol-gel.
- Caracterizar estruturalmente e morfologicamente os materiais sintetizados.
- Estudar as propriedades luminescentes dos materiais sintetizados pelos espectros de emissão fotoluminescente.
- Avaliar a revelação da impressão digital pelos materiais sintetizados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DE ZnO DOPADO COM EURÓPIO

Os materiais ZnO:Eu com diferentes concentrações de európio foram preparados pelo método sol-gel. Os reagentes de partida para síntese incluem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , HNO_3 , trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), NaOH e etanol. Inicialmente, realizou-se a abertura, em ácido nítrico, de diferentes concentrações de óxido de európio (1, 2 e 5%, respectivamente). Foi preparada uma solução 0,48 mol/L da mistura entre o Eu_2O_3 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e uma solução de trietanolamina 1,07 mol/L. As soluções foram misturadas em temperatura ambiente sob agitação constante e o pH ajustado para 8 usando NaOH. As misturas foram submetidas a uma temperatura de 80°C por 2 horas, lavadas em uma centrífuga com água e etanol para remoção do sobrenadante e secas em uma estufa por 40°C. O material obtido foi tratado termicamente a 300°C por 2 horas em forno tipo mufla, para investigação da estrutura cristalina.

3.2 SÍNTESE DE ZrO₂ DOPADO COM EURÓPIO

Os materiais ZrO₂:Eu com diferentes concentrações de európio foram preparados pelo método sol-gel. Os reagentes de partida para síntese incluem $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , HNO_3 , ácido cítrico e polietilenoglicol. Inicialmente, realizou-se a abertura, em ácido nítrico, de diferentes concentrações de óxido de európio (1 e 2%, respectivamente). Após a completa dissolução do európio, água é adicionada para obtenção de uma solução de íons Eu^{3+} . Ácido cítrico foi adicionado à solução anterior como agente quelante para os íons metálicos, e a razão molar do total de cátions metálicos quelados para ácido cítrico foi de 1:2. 0,0138 mol/L de $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em água sob agitação e, após esse procedimento, adicionou-se 1g de polietilenoglicol (P.M.=400) como agente de reticulação. Misturou-se lentamente a solução obtida com a solução dos íons terras-raras, sob agitação, e essa solução resultante foi aquecida a 80°C para a produção do gel. Os

materiais foram secos a 120°C na estufa durante 15h e tratados termicamente a 800°C por 8 horas em forno tipo mufla, para investigação da estrutura cristalina.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a caracterização das propriedades estruturais das partículas sintetizadas realizou-se a utilização de técnicas convencionais como Difração de raios X, Fotoluminescência e Microscopia Eletrônica de Varredura.

3.3.1 Difração de raios X

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para verificação da fase cristalina nas matrizes de ZnO e ZrO₂. A técnica difração de raios X é baseada na *Lei de Bragg* que é estruturada no espalhamento elástico do raio X por uma rede periódica e para que ela ocorra é necessário que a Equação 3.1 seja satisfeita.

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde, d é a distância entre os planos cristalinos, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de difração.

Quando um feixe monocromático de raios X incide na amostra podem ocorrer interferências destrutivas e construtivas dos raios X pelos planos cristalinos da amostra. As interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas de difração que estão relacionadas com o espaçamento dos planos no retículo cristalino e à intensidade da reflexão, num ângulo de difração igual ao de incidência. Quando se relaciona a onda incidente e a onda espalhada, mediante a variação dos ângulos de difração incididos na amostra, com a intensidade do pico gerado devido à interferência construtiva das ondas espalhadas, obtém-se um conjunto de picos conhecidos como difratograma de raios X. Como o padrão difratado é único para cada tipo de cristal é possível, através da técnica de difração de raios X, obter a composição dos materiais. (SHRIVER, 2008)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6100, utilizando a radiação CuK α do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 10° a 80° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3.2 Emissão Fotoluminescente

A medida de emissão fotoluminescente (FL) foi realizada em um único comprimento de onda, sendo este de 350,7 nm. Ele foi obtido de um laser com íons de kriptonio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 500 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens ampliadas das impressões digitais reveladas foram gravadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento da marca Jeol, modelo JSM-6610, equipado com EDS Thermo Scientific modelo NSS *Spectral Imaging*. As análises foram realizadas utilizando as facilidades oferecidas pelo Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás – Goiânia.

3.4 REVELAÇÃO DAS IMPRESSÕES DIGITAIS

Este trabalho está em acordo com os princípios éticos vigentes, aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa/CEP-UFG com Parecer de número **2.154.353** e CAAE 69085417.6.0000.5083.

As impressões digitais foram coletadas através do contato do dedo dos participantes, sem prévia lavagem, em suportes metálicos. Após a coleta, as impressões digitais foram submetidas ao processo de revelação que se deu através da deposição dos materiais sintetizados com auxílio de uma peneira de 270 MESH sobre a superfície em que as digitais se encontravam. As impressões digitais reveladas pelos materiais foram submetidas à aplicação de uma luz que emite radiação no UV com comprimento de onda de 254nm, comumente denominada como luz forense. Realizou-se o registro das impressões digitais por meio de fotografias feitas com auxílio de uma câmera digital CANON EOS 60D equipada com um lente macro EF-S 60 mm f/2.8.

Posteriormente, o material obtido foi encaminhado para a análise de um Perito Criminal, especialista na pesquisa e análise papiloscópica, afim de verificar se as digitais evidenciadas apresentavam linhas e pontos papilares característicos e legíveis suficientes para serem submetidas a exames comparativos. A validação desta qualidade baseou-se na quantificação de um número mínimo de 12 (doze) pontos papilares característicos, número este suficiente para se determinar que a impressão digital analisada é apropriada para a realização em exames comparativos.

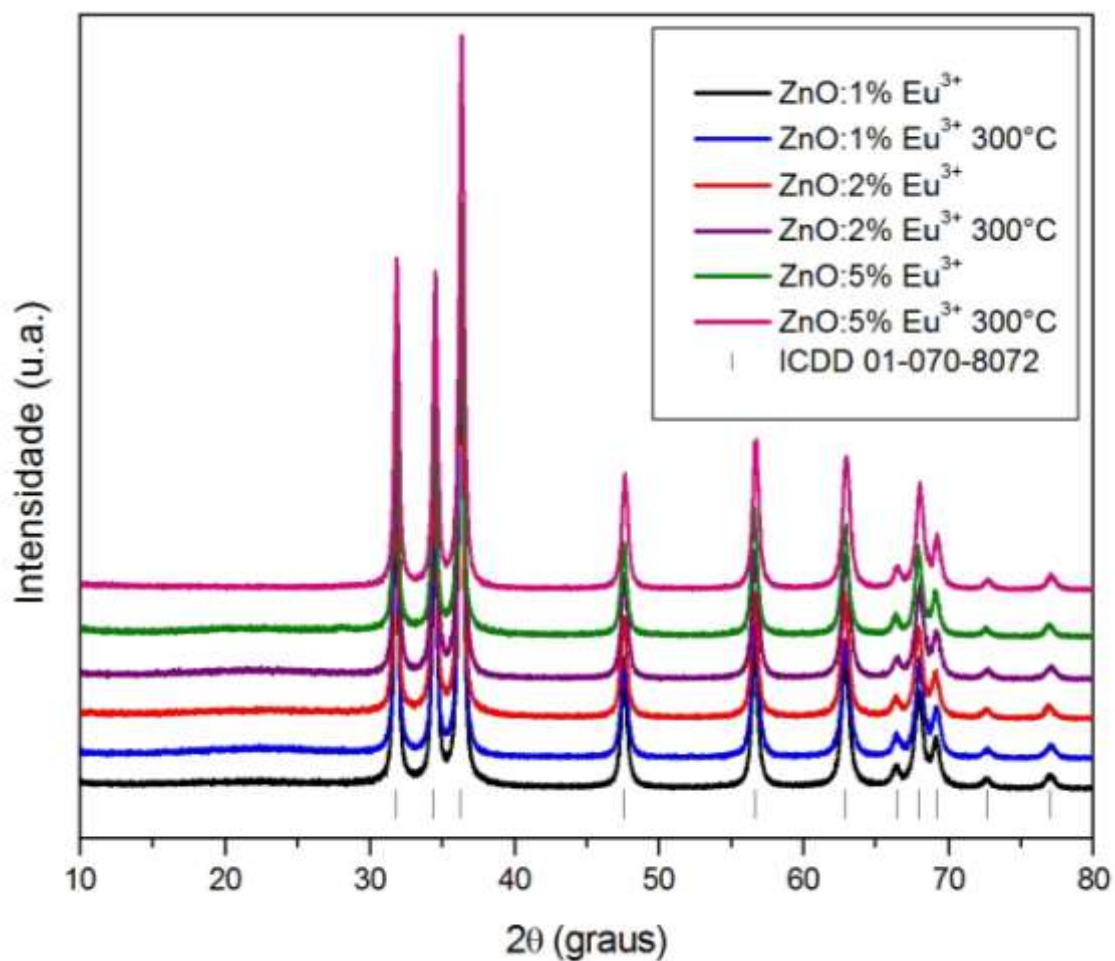
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Difração de Raios X

O padrão de difração de raios X do ZnO dopado com diferentes concentrações de európio sem e com tratamento térmico a 300°C é apresentado na Figura 7.

Figura 7—Difratogramas do ZnO dopado com 1, 2 e 5% de európio sem e com tratamento térmico à 300°C.



Todas as amostras sintetizadas apresentaram apenas picos correspondentes ao óxido de zinco monofásico, indexados com base na ficha cristalográfica ICDD 01-070-8072. A ausência de qualquer fase cristalina adicional, como o Eu_2O_3 , sugere a inserção de íons Eu^{3+} na rede cristalina ZnO.

Em todas as amostras os picos de difração observados foram aqueles correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202) da fase hexagonal (wurtzita) do ZnO e pertencentes ao grupo espacial $P6_3mc$. Esta é a forma termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente (300K) para o ZnO, na qual cada cátion do cristal (Zn^{2+}) está situado em uma simetria tetraédrica circundada por quatro átomos de oxigênio. (KUANG, 2015; DOS REIS, 2015) Os difratogramas mostram que o óxido ZnO de fase hexagonal pode ser obtido em temperatura ambiente.

A Tabela 2 relaciona os ângulos de difração com os planos cristalográficos da fase hexagonal do óxido de zinco, referentes à ficha cristalográfica ICDD 01-070-8072.

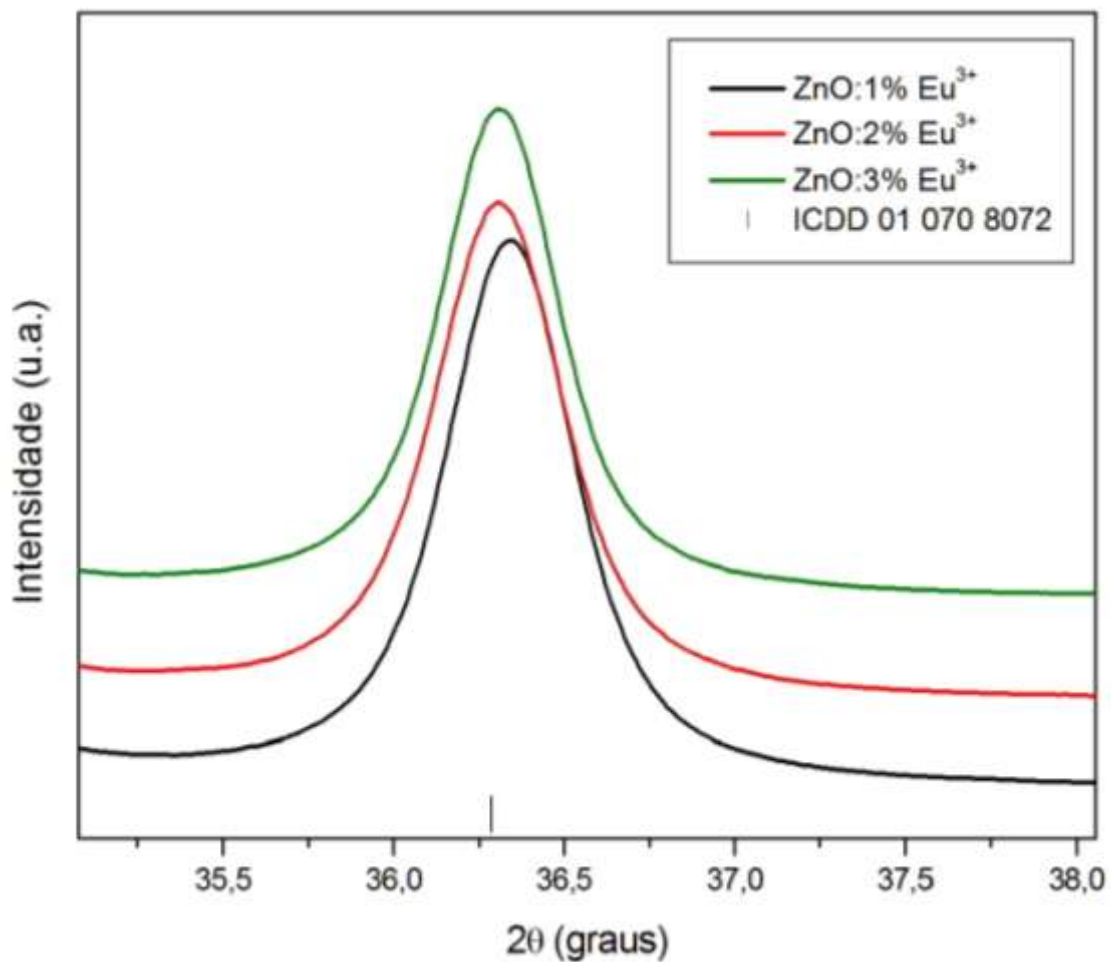
Tabela 2— Planos cristalográficos e ângulos de difração do ZnO hexagonal.

Planos Cristalográficos	2θ (°) ZnO
(1 0 0)	31,8
(0 0 2)	34,4
(1 0 1)	36,3
(1 0 2)	47,6
(1 1 0)	56,6
(1 0 3)	62,9
(2 0 0)	66,4
(1 1 2)	68,0
(2 0 1)	69,1
(0 0 4)	72,6
(2 0 2)	77,0

Embora a diferença de raios iônicos entre Zn^{2+} (83pm) e Eu^{3+} (98pm) não causem mudanças na estrutura hexagonal do ZnO, a influência gerada pela adição do íon európio(III) é discutida na literatura. (ATKINS, 2001) Os resultados apresentados por Dos Reis et al. (2015) evidenciaram que mesmo na obtenção de 100% de fase hexagonal, a presença do európio induz pequenas variações nos parâmetros celulares em função da incorporação do íon na estrutura do ZnO.

A Figura 8 ilustra esse comportamento, onde uma pequena variação no ângulo de difração do pico (101) do ZnO:Eu é observada à medida que a concentração do európio é modificada.

Figura 8—Desvio do 2θ no pico (101) do ZnO:Eu dopado com diferentes concentrações de európio (1, 2 e 5%) sem tratamento térmico.



É observado um desvio para um menor valor de 2θ conforme a concentração do dopante é aumentada. Panwar e Yadav (2015) estudaram o efeito da dopagem com 2%, 5% e 8% de európio na matriz de ZnO. Eles descreveram que esse desvio para menores ângulos de difração está relacionado com o aumento nos parâmetros de rede da estrutura cristalina do ZnO devido à dopagem com cátions de tamanho maior.

Outros trabalhos na literatura também relataram esse comportamento para o ZnO em função da dopagem com íons terras-raras. Lang et al. (2017) reportaram o ZnO co-dopado com Eu^{3+} , Sm^{3+} e La^{3+} e atribuiu o aumento nos parâmetros de rede à dopagem do ZnO através da substituição de sítios Zn^{2+} pela diferença de raio iônico. Da Fonseca et al. (2018) também relataram um pequeno deslocamento no 2θ para o ZnO dopado com európio atribuindo-o à uma possível substituição do Zn^{2+} pelo európio na rede, que acarreta uma ligeira expansão do volume da célula unitária em razão do raio iônico maior do dopante.

Além de ser utilizada para avaliar a obtenção da fase cristalina, a técnica de difração de raios X também pode ser empregada para calcular o tamanho médio dos cristalitos. (PEREIRA, 2014) O tamanho médio do cristal (D) das amostras foi estimado usando a fórmula de Scherrer (Equação 1):

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura da linha angular de metade da intensidade máxima do pico de difração correspondente ao plano (101).

O tamanho médio de cristalito foi calculado usando a Equação 1, encontrando valores entre 22,5-24,9nm para as amostras de ZnO dopada com 1%, 2% e 5% de Eu^{3+} . Além de evidenciar a obtenção de materiais nanoestruturados, esse resultado também diz respeito ao efeito gerado pela inserção do íon európio(III) da rede cristalina do ZnO.

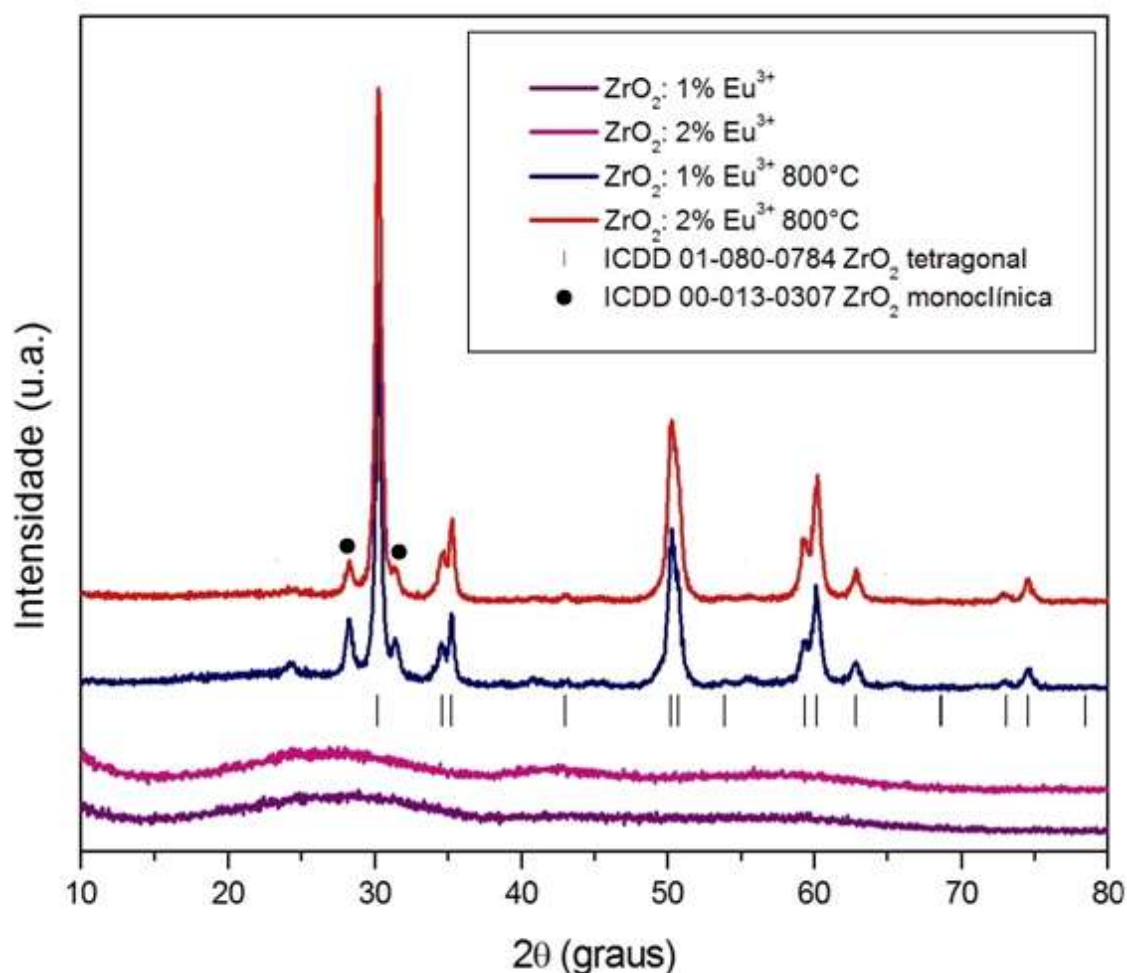
Turgut et al. (2016) relataram a obtenção de nanopartículas de ZnO:Eu pelo método sol-gel, discutindo a influência do dopante na rede

cristalina da matriz através do tamanho do cristalito. Eles observaram que o tamanho de cristalito variou de 21nm para o ZnO puro para valores entre 22-35,6nm nas amostras dopadas com 1% a 7% de európio. Eles atribuíram os valores crescentes de tamanho de cristalito à uma expansão na rede do ZnO pela dopagem com íons de tamanho maior. Portanto, o aumento do tamanho de cristalito é outro indício de mudança estrutural no material, mesmo não havendo alteração cristalográfica.

Outra característica que merece destaque é a obtenção de estrutura cristalina de ZnO:Eu à brandas temperaturas de síntese. Processos relatados na literatura envolvem tratamentos térmicos à temperaturas mais altas. Kumar et al. (2018) sintetizaram materiais de ZnO:Eu pelo método sol-gel utilizando temperaturas de calcinação de 600°C. Já Dos Reis et al. (2015) também sintetizaram o mesmo material pelo método sol-gel precisando utilizar temperaturas de calcinação entre 900°-1100°C. Este trabalho relata a obtenção de estrutura cristalina nas amostras sem tratamento térmico, não observando mudanças do comportamento cristalino com o efeito da temperatura. Portanto, o método empregado para obtenção de nanopartículas de ZnO apresenta vantagens que viabilizam a obtenção desses materiais.

O padrão de difração de raios X do ZrO_2 dopado com diferentes concentrações de európio, sem e com tratamento térmico a $800^\circ C$ é apresentado na Figura 9.

Figura 9—Difratogramas do ZrO_2 dopado com 1 e 2% de európio sem e com tratamento térmico à $800^\circ C$.



Para as amostras sem tratamento térmico não se observou a formação de fase cristalina. Para as amostras tratadas termicamente a $800^\circ C$ os picos com $2\theta = 30,2^\circ$, $50,3^\circ$ e $60,2^\circ$ são atribuídos às reflexões (101), (112) e (211) da fase tetragonal (ICDD 01-080-0784) do ZrO_2 , respectivamente. Além desses, dois picos menos intensos em $28,2^\circ$ e $31,5^\circ$ são referentes às reflexões (-111) e (111) da fase monoclinica do ZrO_2 (ICDD 00-013-0307).

O difratograma do dióxido de zircônio apresenta uma mistura de fases monoclinica e tetragonal de grupos espaciais $P2_1/c$ e $P4_2/nmc$,

respectivamente. No entanto, apenas uma pequena quantidade de fase monoclinica pode ser observada, o que implica que a fase tetragonal é majoritária para essas amostras.

É reportado na literatura (CHORNII, 2017; KUMAR, 2015) que a dopagem com óxidos metálicos como Eu_2O_3 impede a transformação do ZrO_2 tetragonal para a forma monoclinica, e, portanto, estabiliza à altas temperaturas os polimorfos tetragonais. Neste trabalho, a observação de fase tetragonal à 800°C , uma temperatura inferior ao relatado na literatura para o ZrO_2 (1170°C), está relacionada à influência da dopagem com európio na rede cristalina do material. Além da dopagem, a temperatura de transformação de fases também pode ser influenciada pela rota de síntese. O método de síntese utilizado neste trabalho é propício para a obtenção dos materiais em temperaturas mais brandas por envolver um procedimento de via aquosa, onde já se tem uma memória química do método.

Nota-se pela análise dos difratogramas das amostras tratadas a 800°C que à medida que a concentração de európio na matriz aumenta para 2%, a fase monoclinica diminui de intensidade em comparação ao material dopado com 1% do íon. Liao et al. (2012) estudaram o aumento da concentração de európio (0,5% a 10%) no $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ pelo método sol-gel, e observaram que conforme a concentração do dopante aumentou maior foi a intensidade da fase tetragonal observada, paralelamente à diminuição da intensidade na fase monoclinica. Portanto, a porcentagem de fase tetragonal observada nos materiais com diferentes concentrações de dopagem está relacionada à influência do íon Eu^{3+} na rede cristalina do ZrO_2 .

É relatado por Prochazka et al. (2014) que a estabilização de altas porcentagens (98,5%) de fase tetragonal no cristal de $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ pelo método de co-precipitação só é observada em concentrações do íon Eu^{3+} superiores a 3% molar. Portanto, nos resultados apresentados neste trabalho, a observação de uma pequena quantidade de fase monoclinica estão dentro do esperado para este material.

É possível observar que nos difratogramas da Figura 9 os materiais não tratados termicamente apresentaram-se desordenados

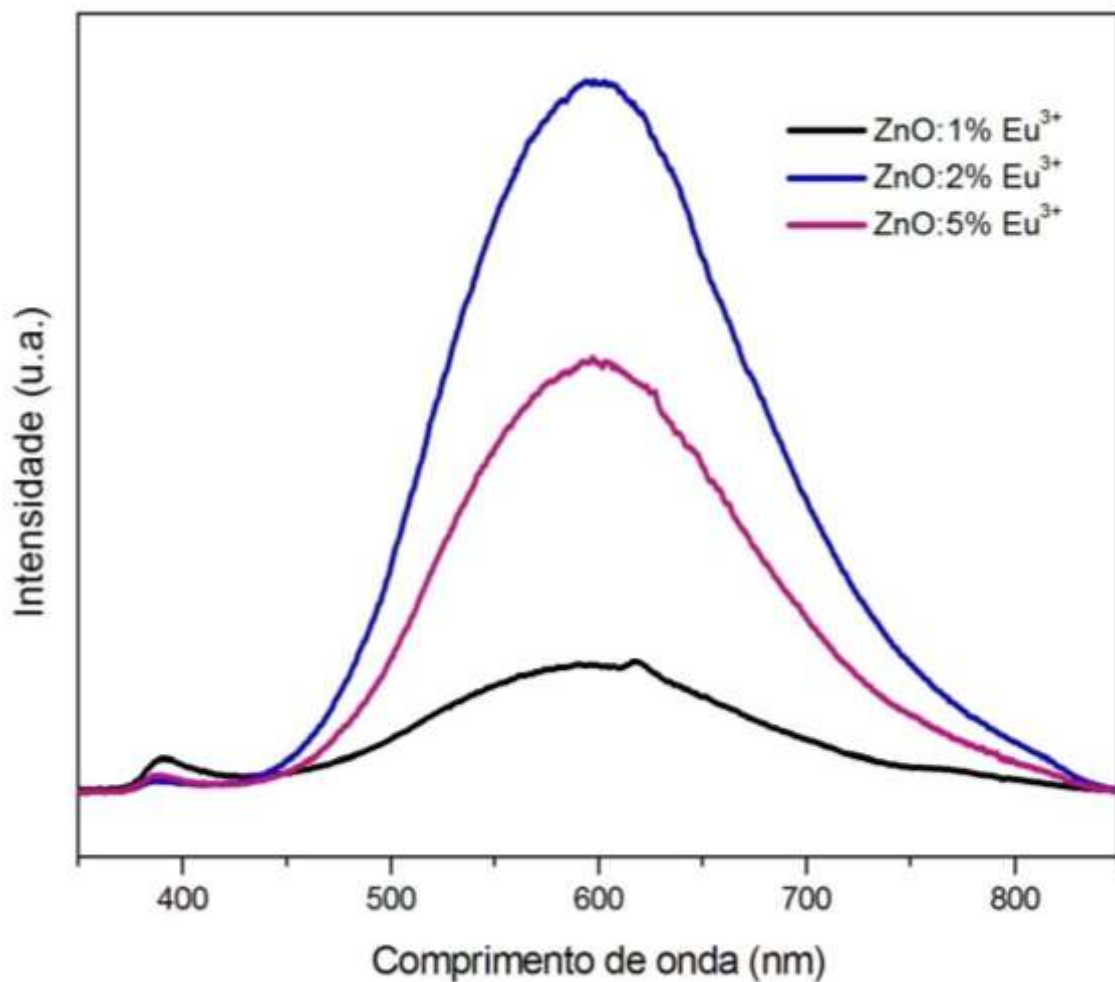
estruturalmente, uma vez que não apresentam picos de difração. É descrito na literatura (KUMAR, 2015) que a estrutura cristalina do ZrO_2 sintetizado pelo método sol-gel depende fortemente da temperatura de calcinação, por isso não se observa comportamento cristalino do material. A técnica de DRX permite averiguar a ordem estrutural à longa distância (EHRlich, 2011), portanto, embora o material apresente-se desordenado não implica que ele não tenha algum tipo de ordem estrutural a curta distância.

Além disso, o método de síntese utilizado é propício para obtenção do ZrO_2 por ser um procedimento que já apresenta memória química do método, mantendo sua estrutura desde o início da síntese. Com isso, mesmo que o material não tenha organização estrutural característica do estado cristalino é possível ter íons Zr^{4+} ligados ao oxigênio em sua estrutura.

4.1.2 Estudo da Propriedade Luminescente

A Figura 10 ilustra os espectros de emissão FL do ZnO dopado com 1%, 2% e 5% de európio obtidos com comprimento de onda de excitação de 350,7nm. Embora a matriz hospedeira de ZnO seja mantida em todos os materiais obtidos, a emissão FL mostra-se completamente distinta quanto a intensidade.

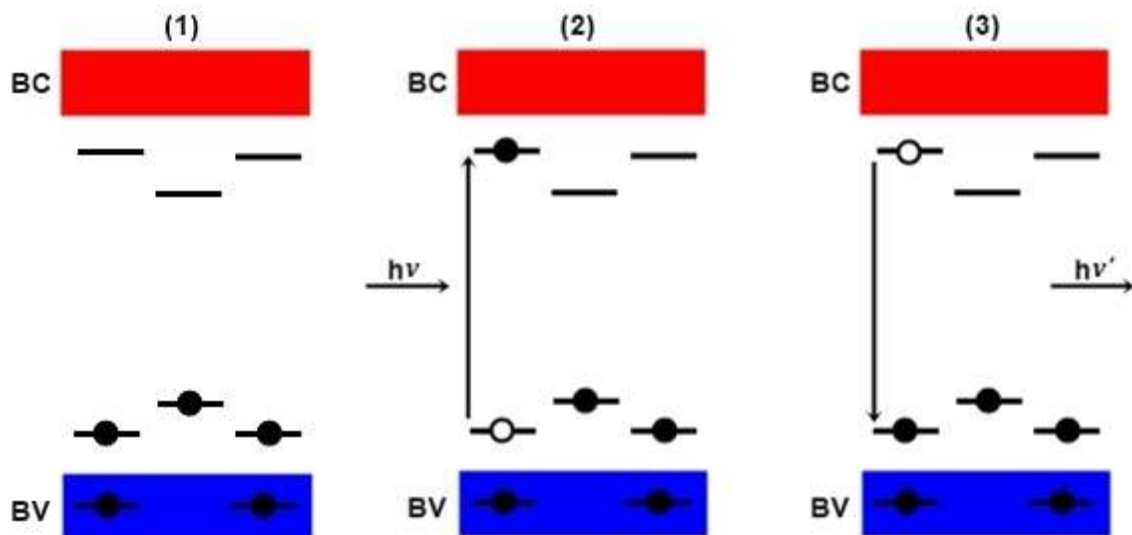
Figura 10—Espectros de emissão fotoluminescente do ZnO dopado com 1%, 2% e 5% de Eu^{3+} . $\lambda_{\text{exc}}=350,7 \text{ nm}$.



Nos espectros de emissão fotoluminescente apresentados na Figura 10 para o ZnO:Eu é possível observar duas emissões distintas: um pico de emissão menos intenso com máximo em aproximadamente 390nm e uma banda larga com máximo em 590nm que se estende entre 450-850nm cobrindo quase toda região do visível. Nota-se um pico em 615nm na amostra dopada com 1% que sugere a presença de pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III). (RAJAGUKGUK, 2016)

A presença de uma banda larga no espectro fotoluminescente é associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina. (AHEMEN e DEJENI 2018) A banda larga é originada através da recombinação radiativa de diversos pares elétron-buraco nos estados intermediários (*gap*) do material, que possibilitam a emissão de fótons em vários tamanhos diferentes (distintos comprimentos de onda) dentro da faixa de emissão do hospedeiro. A Figura 11 ilustra esse processo.

Figura 11— Representação esquemática do Modelo de Banda Larga. (1) antes da excitação, (2) excitação sobre o *gap* cria elétrons na BC e buracos na BV e (3) recombinação elétron-buraco.



No cristal puro de ZnO, a emissão fotoluminescente consiste em uma banda UV menos intensa, devido à recombinação dos éxcitons livres no ZnO e uma emissão visível ampla, geralmente atribuída a defeitos que formam níveis de energia profunda no *gap* do ZnO. (BEDIA, 2015; KUMAR 2014; LANG 2017; NTAWEABORWA, 2017). Entre os defeitos mais conhecidos no ZnO estão vacâncias de oxigênio (V_o), oxigênio intersticial (O_i), vacâncias de zinco (V_{zn}) e zinco intersticial (Zn_i). (NTAWEABORWA, 2017) Baseado nos espectros FL da Figura 10 pode-se atribuir a banda larga à matriz de ZnO, que é típica de sistemas com vários estados intermediários dentro do *gap* do material.

Embora os picos de emissão característicos do dopante utilizado estejam cobertos pela emissão de banda larga da matriz, o processo de transferência de energia entre o hospedeiro e o dopante é importante na emissão do ZnO:Eu observado na Figura 10. Essa transferência de energia pode ser responsável pelo aumento da intensidade de emissão FL no material dopado com 2% de Eu^{3+} , em relação ao material dopado com apenas 1% do íon, sugerindo a participação do európio na luminescência observada. Mangalam, Pita e Couteau (2016) estudaram o mecanismo de transferência de energia para materiais de ZnO:Eu e relataram que a emissão é gerada pela transferência de energia dos nanocristais de ZnO para os íons Eu^{3+} , que então são responsáveis pela emissão fotoluminescente. Portanto, mesmo que os picos do európio estejam menos intensos que os níveis de defeitos da matriz de ZnO, o processo de transferência de energia nesses materiais acontece.

É reportado na literatura (YANG, 2014; KASZEWSKI, 2018; LANG 2017) que a transferência de energia do hospedeiro ZnO para íons Eu^{3+} pode ser mediado pela presença de defeitos como Zn_i , V_o e O_i , sendo a maior contribuição de defeitos relacionados à átomos de oxigênio intersticial (O_i) que desempenham um importante papel na diferença de balanço de carga.

É observado que a intensidade da emissão FL dos materiais apresenta um aumento não linear com o aumento da concentração de íons európio na rede cristalina do ZnO. A dopagem com 2% de európio provoca uma maior intensidade de emissão FL em comparação ao material dopado com

1% do íon. Com a presença dos íons európio, os estados eletrônicos que possibilitam as transições eletrônicas observadas são criados entre a banda de valência e a de condução, diminuindo a distância para que aconteça a emissão. (DE LUCENA, 2004) Portanto, com o aumento da concentração uma maior fração de íons európio é excitada, resultando em uma emissão mais intensa, como pode ser observado na Figura 10.

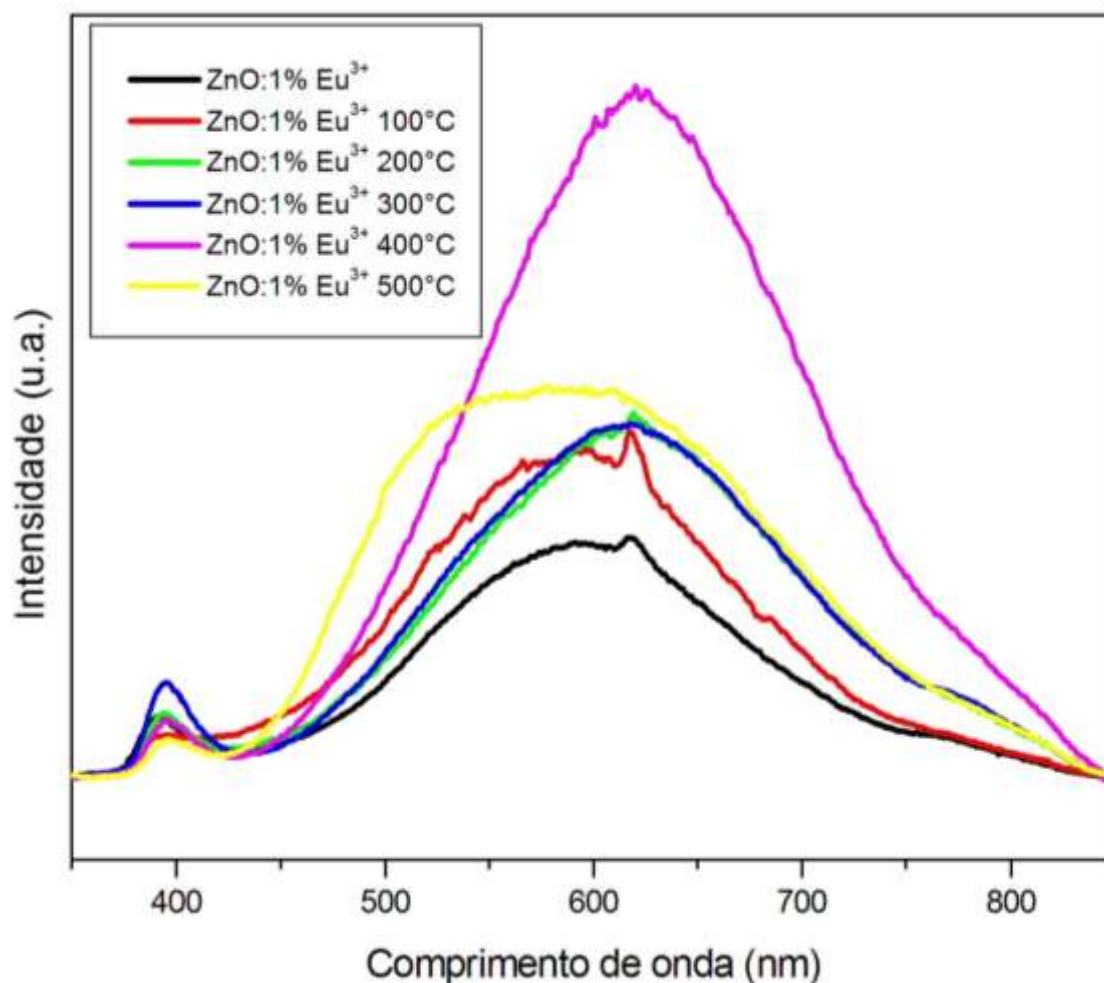
Para o ZnO dopado com 5% do íon Eu^{3+} observa-se um decréscimo na intensidade FL. Esse decréscimo pode ser atribuído ao *quenching* de concentração do európio. Como aumento na concentração de íons Eu^{3+} , a distância entre os níveis energéticos excitados desses íons diminui, levando à migração de energia entre os níveis excitados dos íons vizinhos de Eu^{3+} . O aumento da transferência de energia entre os mesmos íons causa a extinção da concentração, pois a energia acaba sendo dissipada não radiativamente através dos locais de *quenching* devido à proximidade dos níveis energéticos excitados, com isso a intensidade da emissão é reduzida. (PARK, 2017) Na maioria dos sistemas envolvendo o íon Eu^{3+} essa extinção de emissão é observada em concentrações mais altas. (VIMAL, 2015)

Nos estudos relatados por Panwar e Yadav (2015) para o ZnO:Eu é notável o efeito da concentração de európio na matriz de ZnO. Foi observada extinção da luminescência na concentração de 8%, em relação às amostras dopadas com 5% de európio. Ntwaeaborwa et al. (2017) relataram um aumento na intensidade luminescente do ZnO:Eu com o aumento na concentração em até 0,4mol de Eu^{3+} sendo que além desse valor a intensidade diminuiu, tendo a diminuição sendo atribuída ao *quenching* de concentração. Portanto, com base no espectro FL da Figura 10 pode-se observar o *quenching* de concentração na dopagem com 5% do íon Eu^{3+} .

Todas as amostras de ZnO:Eu apresentaram significativa contribuição de defeitos nos espectros luminescentes, impedindo a visualização dos picos de emissão característicos do dopante utilizado. Entretanto, para a amostra dopada com 1% de Eu^{3+} pode-se observar uma emissão de borda mais intensa e o aparecimento de um pico em 615nm, que pode ser atribuído à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . (RAJAGUKGUK, 2016)

O estudo do efeito da temperatura na emissão fotoluminescente foi realizado. A Figura 12 ilustra os espectros de emissão FL do ZnO:1% Eu³⁺ tratado termicamente a temperaturas entre 100 e 500°C.

Figura 12—Espectros de emissão fotoluminescente do ZnO:1%Eu³⁺ com tratamento térmico entre 100 e 500°C. $\lambda_{exc}=350,7$ nm.



A partir dos espectros de emissão FL apresentados na Figura 12 observa-se que quando o material é tratado entre 100 a 400°C ocorre um aumento gradual na intensidade da emissão FL do material, acompanhado do desaparecimento do pico em 615nm. Também observa-se que uma redução na emissão FL ocorre quando o material é tratado a 500°C.

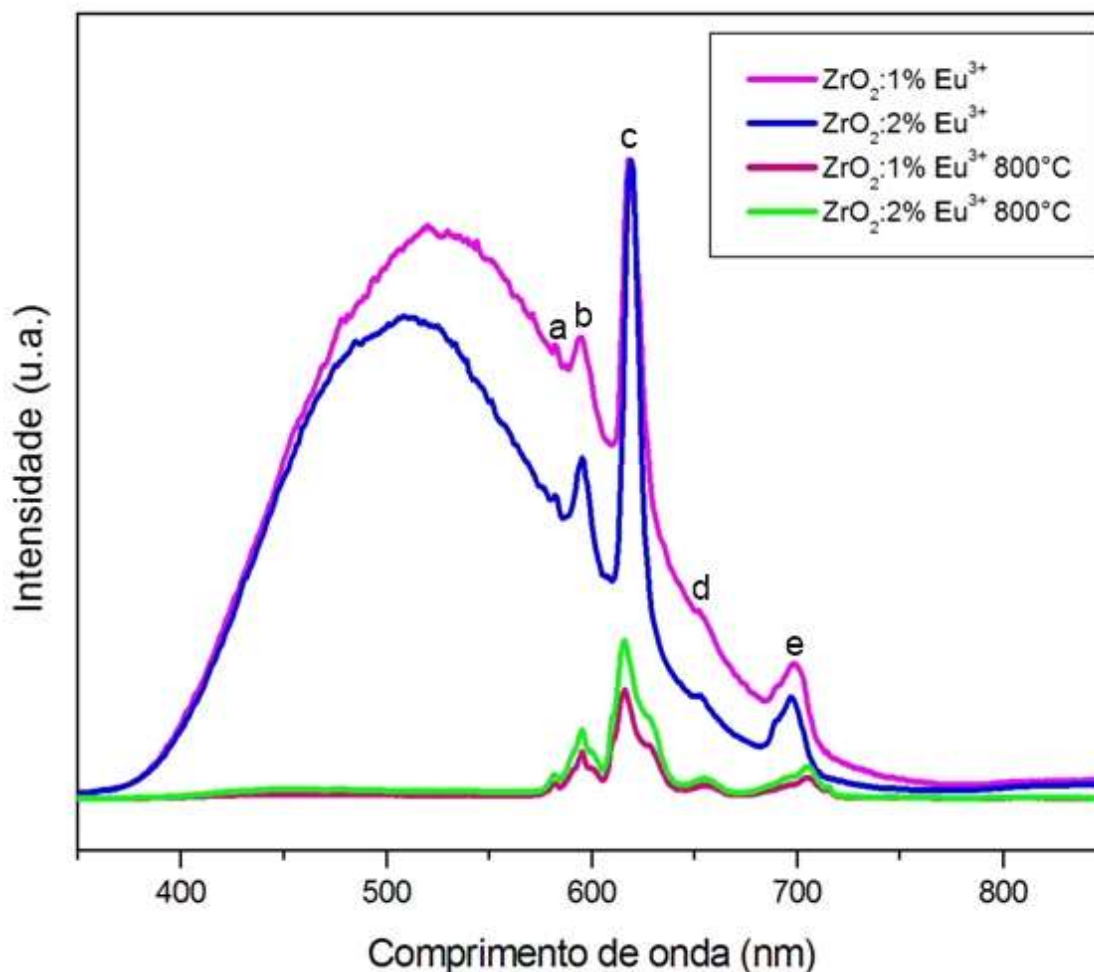
É possível observar nas amostras submetidas à tratamento térmico de até 200°C o aparecimento de um ombro de pico em torno de 615nm, que pode ser atribuído à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio(III) (RAJAGUKGUK, 2016). Com o aumento na temperatura de tratamento térmico para 300°C esse ombro de pico desaparece. Como já foi discutido, a banda larga do ZnO está relacionada aos diversos tipos de defeitos característicos dessa matriz. Nos materiais tratados até a temperatura de 200°C a emissão FL provavelmente está relacionada à defeitos do ZnO que estão contribuindo para os estados que favorecem a transferência para o európio. O tratamento térmico a 300°C reduz esses defeitos que favorecem a emissão do íon Eu^{3+} , pois observa-se apenas uma banda da contribuição da matriz do ZnO.

É relatado na literatura (PITA, 2013) que no processo de transferência de energia, a banda de emissão do ZnO excitado deve se sobrepor à banda de absorção dos íons terras-raras, que acontece pela sobreposição dos níveis energéticos. Portanto, quanto maior a sobreposição dos níveis energéticos maior a transferência de energia entre matriz e o dopante e, conseqüentemente, maior a intensidade fotoluminescente do material. Assim, os espectros apresentados na Figura 12 indicam a ocorrência do processo de transferência de energia entre matriz e dopante, que é otimizado na temperatura de 400°C, onde o material exibe a emissão FL mais acentuada.

Mangalam, Pita e Couteau (2016) estudaram o ZnO:Eu em temperaturas de tratamento entre 450°C e 600°C, constatando que o aumento na temperatura origina uma redução na intensidade de emissão vermelha das amostras. Seus estudos correlacionam essa observação às mudanças na natureza das emissões do ZnO. Eles observaram que com o aumento da temperatura, a largura da banda de ZnO diminui, resultando na diminuição da sobreposição da emissão de banda larga do ZnO com a absorção do íon európio(III). Com isso, uma redução na transferência de energia do ZnO para os íons Eu^{3+} geraram uma redução na intensidade de emissão vermelha do material. Portanto, a redução de intensidade FL observada de 400°C para 500°C é originada pela mudança na natureza das emissões do ZnO com o aumento da temperatura.

A Figura 13 ilustra os espectros de emissão FL do ZrO_2 dopado com 1% e 2% de európio sem tratamento térmico e tratados termicamente a 800°C , obtidos com comprimento de onda de excitação de $350,7\text{ nm}$.

Figura 13—Espectros de emissão fotoluminescente do ZrO_2 dopado com 1% e 2% de Eu^{3+} sem tratamento térmico e tratados termicamente à 800°C . $\lambda_{\text{exc}}=350,7\text{ nm}$.



Os espectros de emissão FL apresentados na Figura 13 para o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ apresentam duas formas distintas. Os materiais sem tratamento térmico apresentam uma banda larga com máximo em 510 nm que se estende entre $360\text{--}570\text{ nm}$ e picos agudos entre $580\text{--}700\text{ nm}$, característicos das transições do íon Eu^{3+} . No ZrO_2 tratado termicamente a 800°C , a emissão de

banda larga é completamente extinta, e somente picos associados às transições eletrônicas dos íons Eu^{3+} são observados.

A Tabela 3 ilustra as atribuições das transições internas do íon Eu^{3+} observadas neste trabalho e em outros trabalhos (BINNEMANS, 2015¹; JOSE, 2016²; MENDOZA, 2017³) relevantes da literatura.

Tabela 3—Atribuições das emissões FL internas do íon Eu^{3+} no $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$.

Transição	Figura 13	Ref ¹	Ref ²	Ref ³	Este trabalho
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	a	570-585nm	576nm	580nm	582nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	b	585-600nm	589nm	593m	595nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	c	610-630nm	615nm	608nm	617nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	d	640-660nm	647nm	653nm	654nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	e	680-710nm	695nm	714nm	700nm

Um amplo espectro de emissão entre 350-575nm é descrito na literatura (AHEMEN e DEJENI 2018) para o ZrO_2 não dopado. Essa ampla faixa de emissão do hospedeiro é formada pela sobreposição de várias emissões, originadas da recombinação radiativa dos elétrons dos níveis de defeitos com buracos na banda de valência ou em alguns níveis de defeitos formados logo acima da banda de valência. Adicionalmente, o espectro de emissão FL para o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ também apresenta picos de emissão características desse íon entre 570-730nm. (AHEMEN e DEJENI 2018) Portanto, conforme pode ser observado no espectro FL da Figura 13 e na Tabela 3 os picos podem ser atribuídos às transições características do íon európio(III), enquanto a contribuição de banda larga está relacionada à emissão da matriz.

Comparando a emissão FL na Figura 13 do $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ observa-se que a intensidade de emissão fotoluminescente é maior para os materiais sem tratamento térmico em comparação aos materiais tratados termicamente à 800°C . Este fato pode ser explicado devido a ordem-desordem estrutural na sistema.

Os dados apresentados na técnica de DRX para o $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sem tratamento térmico evidenciaram materiais desordenados estruturalmente. Como discutido anteriormente, essa técnica avalia a ordem estrutural à longa distância, portanto a desordem observada não implica a inexistência de algum tipo de ordem estrutural. Os espectros de emissão FL apresentados para estes materiais confirmam a existência de uma ordem estrutural mínima nesse sistema, que favorece o fenômeno da luminescência. Na temperatura de 800°C observa-se a menor intensidade FL. Os difratogramas de raio X do $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ tratado termicamente a 800°C apresentam um padrão de difração que evidenciam ordem estrutural à longa distância. Sendo assim, de acordo com a discussão existente na literatura, seria esperado que o $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ tratado a 800°C não apresentasse emissão FL de banda larga. Nestes espectros somente são observados as emissões intrínsecas do íon európio(III).

Outra característica observada na Figura 13 é que todos os materiais apresentam o mesmo padrão de picos provenientes do európio, entretanto a intensidade nos espectros de emissão FL é diferente. Este fato pode ser explicado devido ao efeito de blindagem do európio. Como as transições são provenientes da camada *f* blindada, a matriz basicamente não interfere na posição dos picos. No entanto, a intensidade é alterada devido ao processo de transferência de energia que ocorre entre a matriz e o dopante. Como este processo é dependente da sobreposição das bandas (níveis energéticos) do hospedeiro e do íon ativador (PITA, 2013), quanto maior a sobreposição maior a transferência de energia entre matriz e dopante e, conseqüentemente, maior intensidade FL do material. Como nos materiais tratados a 800°C não acontece sobreposição das bandas da matriz com o íon dopante o processo de transferência de energia é ineficaz, levando à uma diminuição da intensidade FL pela baixa emissão *f-f* de íons európio, que são proibidas pela regra de Laporte. (BINNEMANS, 2015)

A dopagem com európio nos materiais sem tratamento térmico leva à emissão sensibilizada de Eu^{3+} com a banda larga do ZrO_2 , devido à transferência eficiente de energia. Os resultados observados por Stojadinović e Vasilić (2016) para o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ indicam a ocorrência do processo de transferência de energia a partir de estados defeituosos do ZrO_2 para o íon Eu^{3+} através da sobreposição de bandas da matriz com a do íon ativador. A transferência de energia resulta no aumento da intensidade FL nas bandas de emissão do európio, a mesma conduta observada para estes materiais.

A variação da intensidade de emissão fotoluminescente em razão da concentração de íons Eu^{3+} também é apresentada na Figura 13. Nota-se, nas amostras sem tratamento térmico, que a dopagem com 2% de európio provoca uma menor intensidade da emissão FL em comparação ao material dopado com 1% do íon. Park e Yang (2017) também relataram a diminuição de intensidade de emissão no $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ao aumentar a concentração de európio, e atribuiu esse comportamento ao *quenching* de concentração. Com a alta concentração de európio a distância entre os íons Eu^{3+} vizinhos são curtas, o que leva a migração de energia entre eles. O aumento da transferência de energia entre os mesmos íons causa extinção da luminescência, visto que a energia é dissipada através de decaimentos não radiativos. Portanto, à medida que a concentração é aumentada para 2% ocorre o *quenching* de concentração, que resulta na diminuição da intensidade FL do material. Este comportamento não segue a mesma tendência nos materiais tratados a 800°C , onde a concentração 2% de európio gera um pequeno aumento na intensidade fotoluminescente dos materiais em comparação ao material dopado com 1% do íon. Provavelmente a maior concentração de íons európio nos materiais tratados termicamente à 800°C provocam uma maior desordem no material, que favorece a emissão FL.

Sabe-se que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (a preferida do íon Eu^{3+}) é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico (LIAO, 2012; STOJADINOVIĆ, 2016). É relatado na literatura (CHORNII, 2017; JOSÉ, 2016; STOJADINOVIĆ, 2016) que a relação $R = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$, conhecida como razão assimétrica, pode ser usada como uma ferramenta espectroscópica para fornecer informações estruturais, como simetria do local

em que os íons Eu^{3+} estão situados na matriz hospedeira. Quanto maior o valor de R , menor é a simetria local do íon Eu^{3+} . Os valores calculados de R para o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4— Valores calculados para R e coordenadas da intensidade (Y) no $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$.

Amostra	R	$Y \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$	$Y \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_1$
ZrO₂: 1%Eu	1,3835	0,030491	0,022040
ZrO₂: 2%Eu	1,8720	0,030462	0,016272
ZrO₂: 1%Eu 800°C	2,3328	0,005100	0,002186
ZrO₂: 2%Eu 800°C	2,3073	0,007471	0,003238

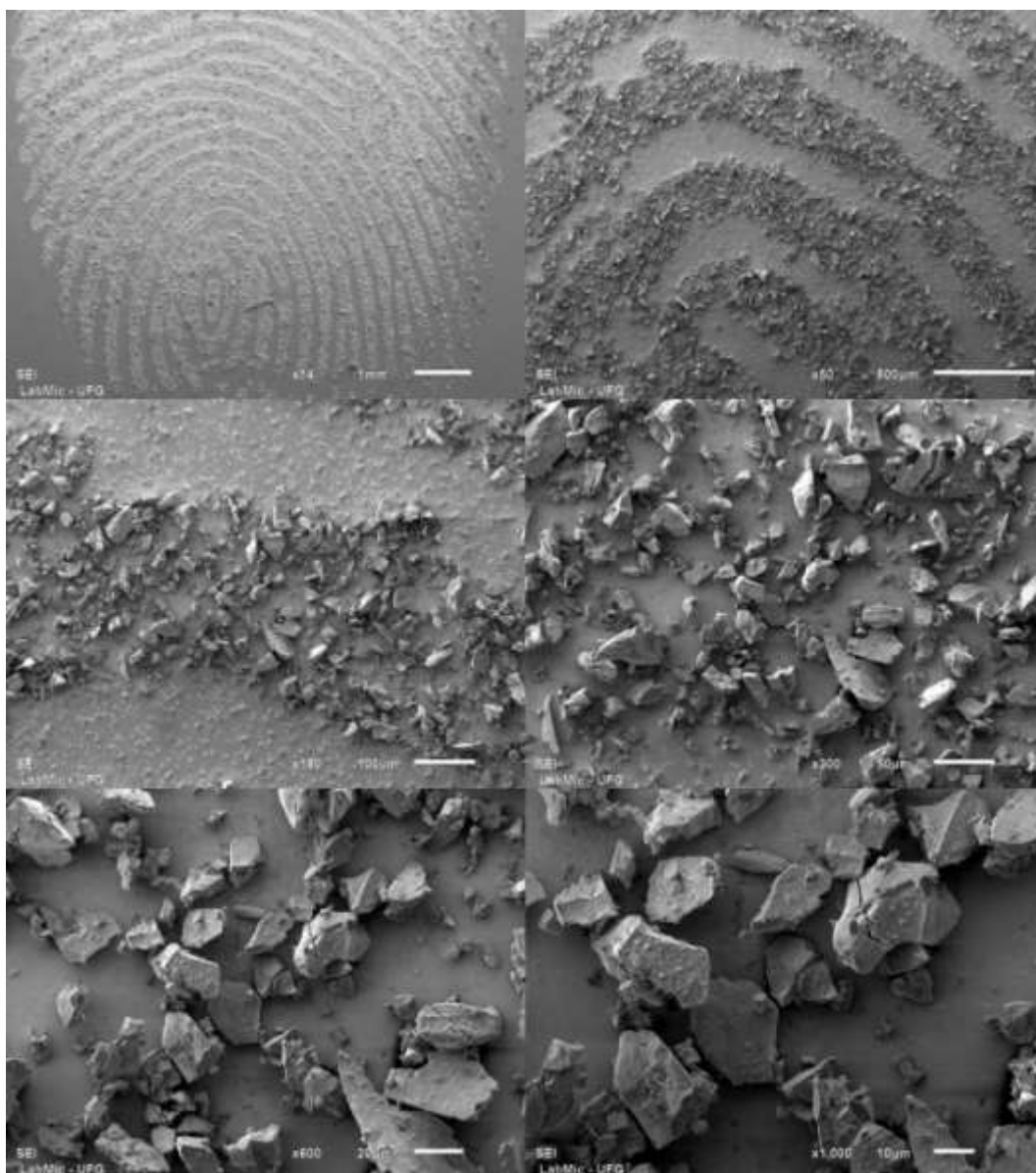
Um alto valor de R para o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ indica que a inserção do európio na rede cristalina do ZrO_2 causa desordem local, resultando na redução da simetria local. Quando a valência do metal da impureza é mais baixa que a do zircônio (Zr^{4+}) a violação de estequiometria gera uma enorme quantidade de defeitos. (PROCHAZKA, 2014) Assim, provavelmente essa distorção da estrutura está relacionado à incompatibilidade de raios iônicos e desequilíbrio de cargas entre o Zr^{4+} (87pm) e Eu^{3+} (98pm).

Deste modo, tanto o $\text{ZrO}_2: 2\%\text{Eu}$ quanto o $\text{ZrO}_2: 1\%\text{Eu } 800^\circ\text{C}$ apresentam baixa simetria ao redor do íon európio(III), o que gera uma maior desordem local favorecendo a emissão FL nestes materiais.

4.1.3 Avaliação por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 14 ilustra as diferentes ampliações das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de 1mm a 10 μ mdo ZrO₂:1%Eu.

Figura 14— Ampliação microscópica da ID revelada pelo ZrO₂:1%Eu.



Como pode ser observado, o material aderiu à impressão digital revelando contornos que possibilitam a identificação. A morfologia das amostras não é uniforme, apresentando aglomerados com diferentes tamanhos.

4.1.4 Revelação das Impressões Digitais

As Figuras 15 e 16 ilustram a revelação da impressão digital latente por todos os materiais sintetizados de ZnO:Eu e ZrO₂:Eu, respectivamente.

Figura 15— Impressão digital revelada pelo ZnO:Eu.

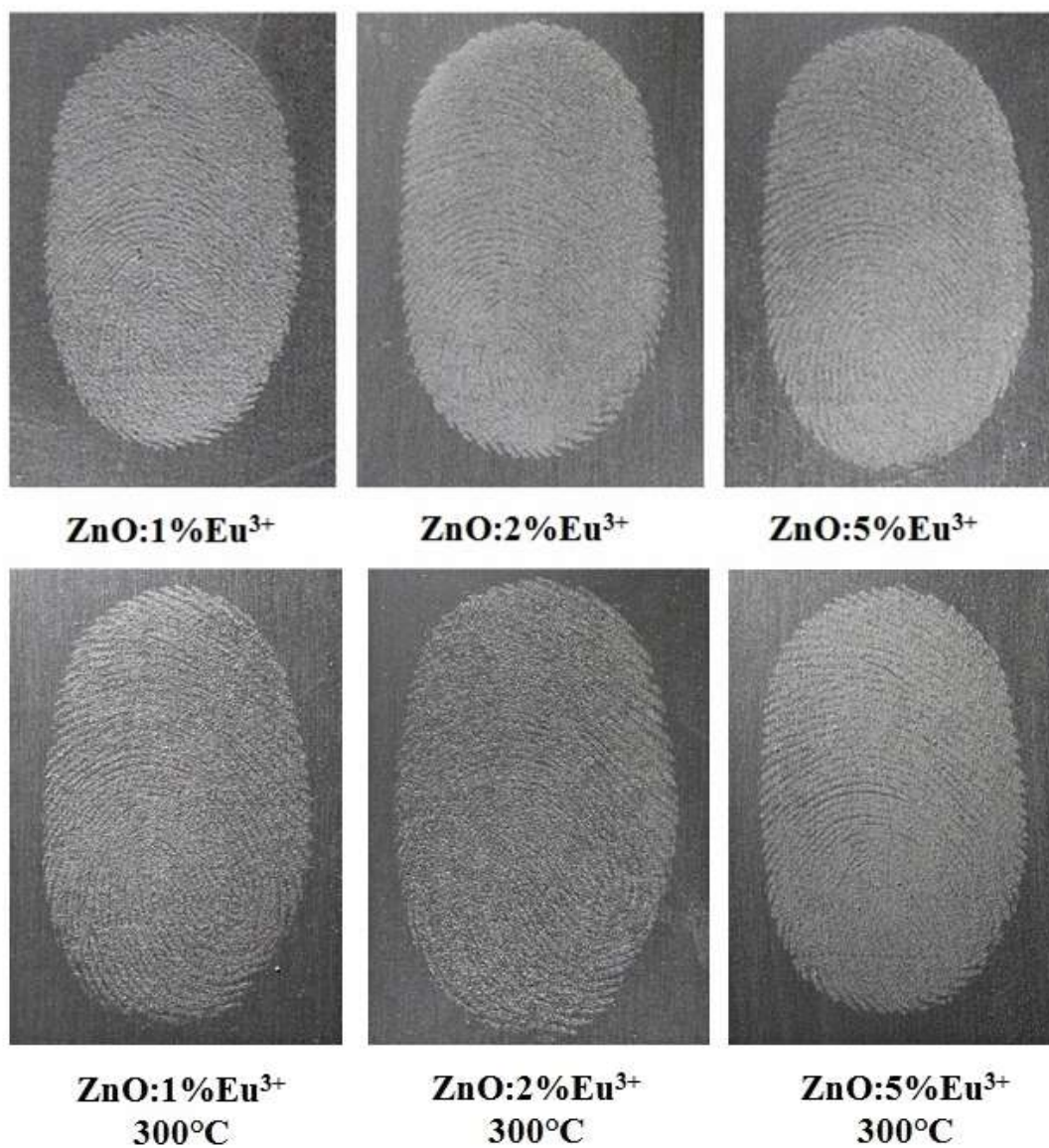
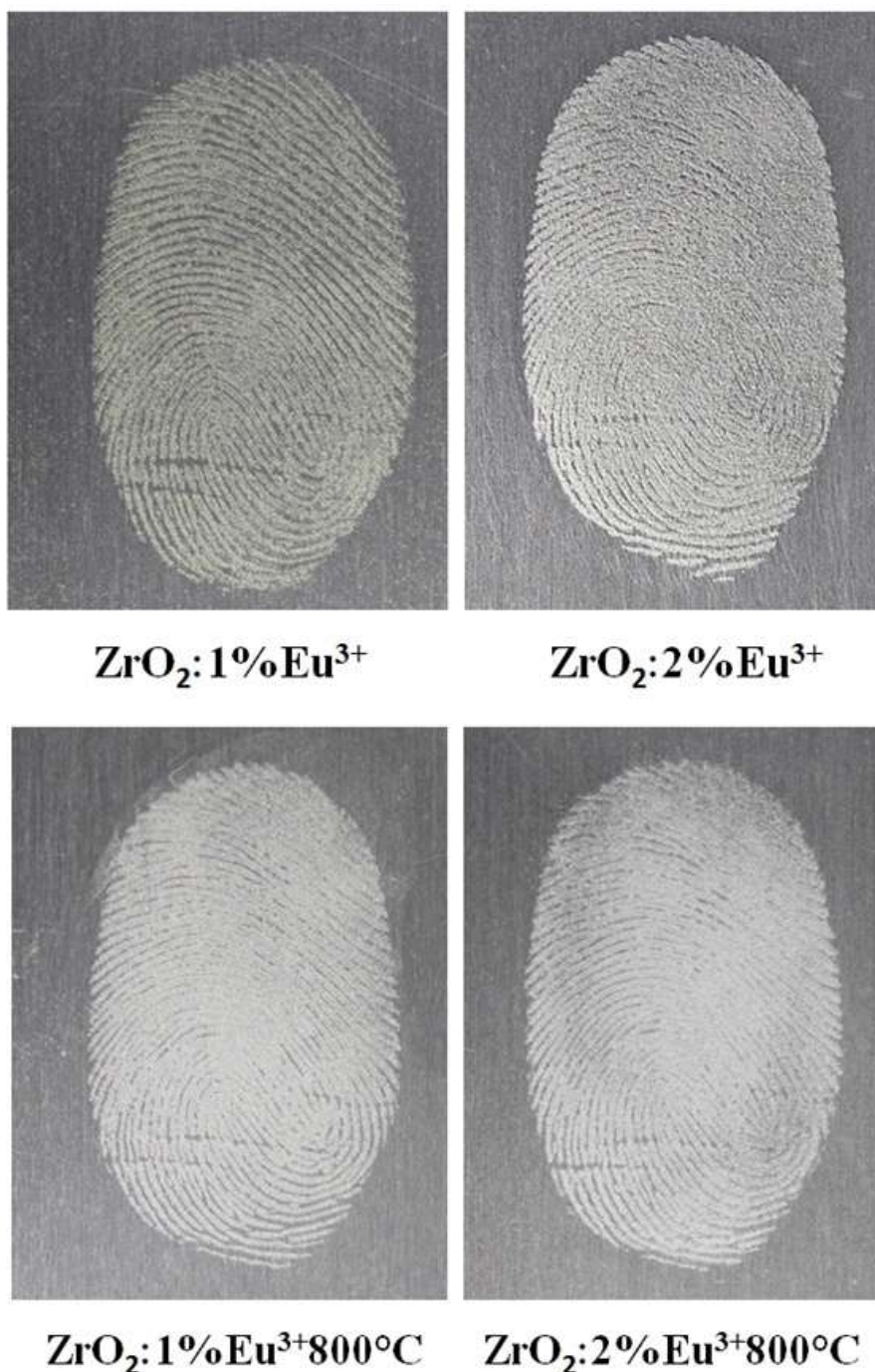


Figura 16—Impressão digital revelada pelo $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$.



Pode-se notar que quando a ID foi submetida à aplicação dos materiais, houve deposição do pó finamente granulado sobre os resíduos que geram a digital, enquanto as regiões com ausência de ID não apresentaram a mesma aderência pelos materiais. Todos os materiais revelaram as impressões digitais evidenciando contornos que possibilitariam a identificação.

Como todos os materiais apresentaram a característica de aderir às impressões digitais selecionou-se um material de maior intensidade para cada matriz para avaliação das propriedades luminescentes com luz forense. As Figuras 17 e 18 exibem as impressões digitais reveladas pelo ZnO:Eu e ZrO₂:Eu, respectivamente, submetidos a aplicação de uma luz que emite radiação no UV com comprimento de onda de 254nm.

Figura 17— Impressões digitais reveladas pelo ZnO:Eu sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$.



Figura 18—Impressões digitais reveladas pelo $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$.



Com base nas Figuras 17 e 18 pode-se notar que as impressões digitais reveladas pelos materiais de ZnO:Eu e $\text{ZrO}_2\text{:Eu}$ sob excitação emitiram radiação com comprimento de onda na região próxima ao vermelho, característica do íon európio(III) utilizado. Outra consideração observada é que a dopagem com európio nas matrizes de ZnO e ZrO_2 geram uma intensidade luminescente diferente.

Como nem todas as matrizes apresentam a mesma simetria envolvendo o íon ativador, é esperado que íons presentes em sítios distintos apresentem propriedades espectrais diferentes. (SHARMA, 2010) Portanto, como as propriedades estão condicionadas à mudanças na estrutura cristalográfica, ao mudar um hospedeiro variações nas propriedades luminescentes dos íons ativadores presentes são esperadas. Essas mudanças estão diretamente relacionadas à transferência de energia interna no sistema hóspede ativador e suas transições radiativas. (AMARAL, 2010)

Como pode ser observado na Figura 18, emissão característica do íon európio(III) envolvendo a matriz de ZrO_2 apresentou-se mais intensa, corroborando com os resultados observados na caracterização luminescente dos materiais, onde uma maior contribuição dos íons európio na emissão FL é relatada. A caracterização luminescente mostra uma menor contribuição do európio na emissão FL do ZnO, que também pode ser notada na Figura 17 pela comparação com o material de ZrO_2 . Entretanto, mesmo com intensidade luminescente diferente para os materiais de ZnO e ZrO_2 dopado com európio, ambos apresentaram emissão característica do íon utilizado sob aplicação de luz forense.

Uma vez que as impressões digitais foram reveladas, cabe a um profissional especializado realizar a comparação com padrões existentes a fim de realizar a identificação. Para isso, primeiramente, as impressões digitais precisam estar apropriadas para o confronto. Portanto, imagens das impressões digitais reveladas foram enviadas para análise de um perito criminal para validação dos pontos característicos. Os resultados estão expostos nas Figuras 19 e 20.

Figura 19— Marcação dos pontos característicos da impressão digital no $ZrO_2:Eu$.

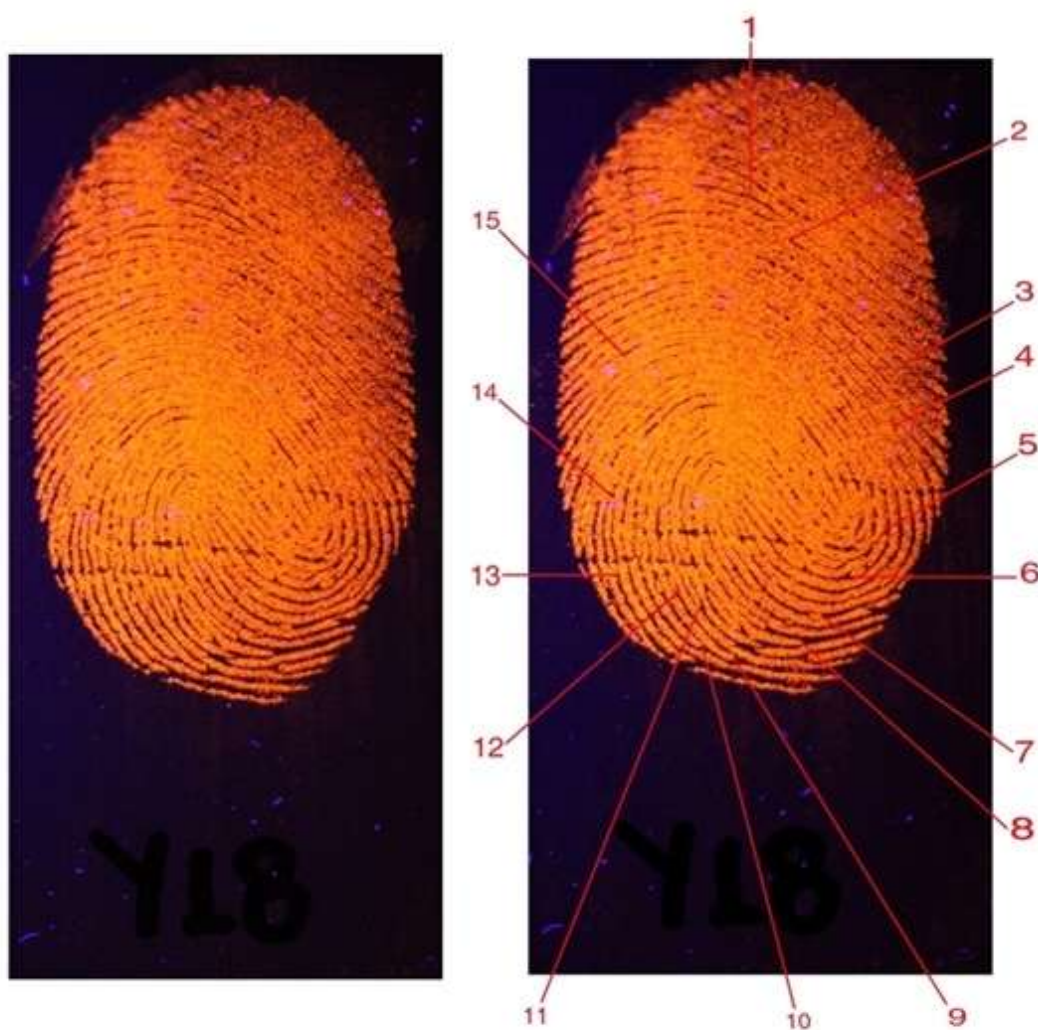
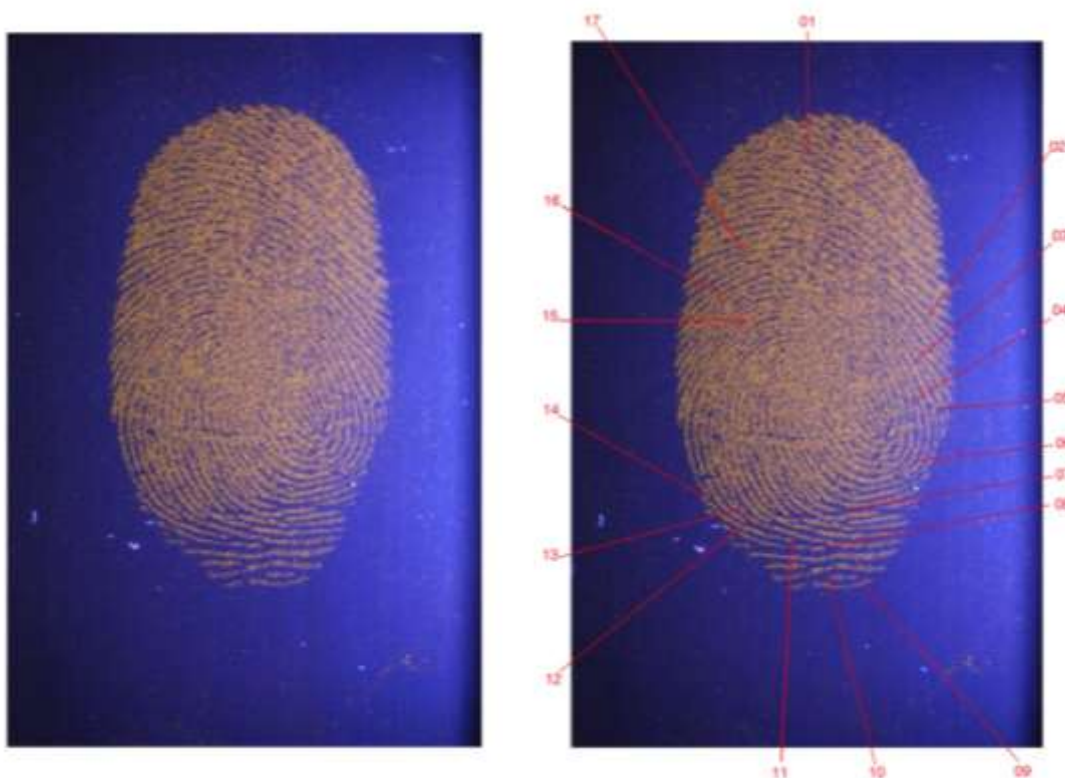


Figura 20—Marcação dos pontos característicos da impressão digital no ZnO:Eu .

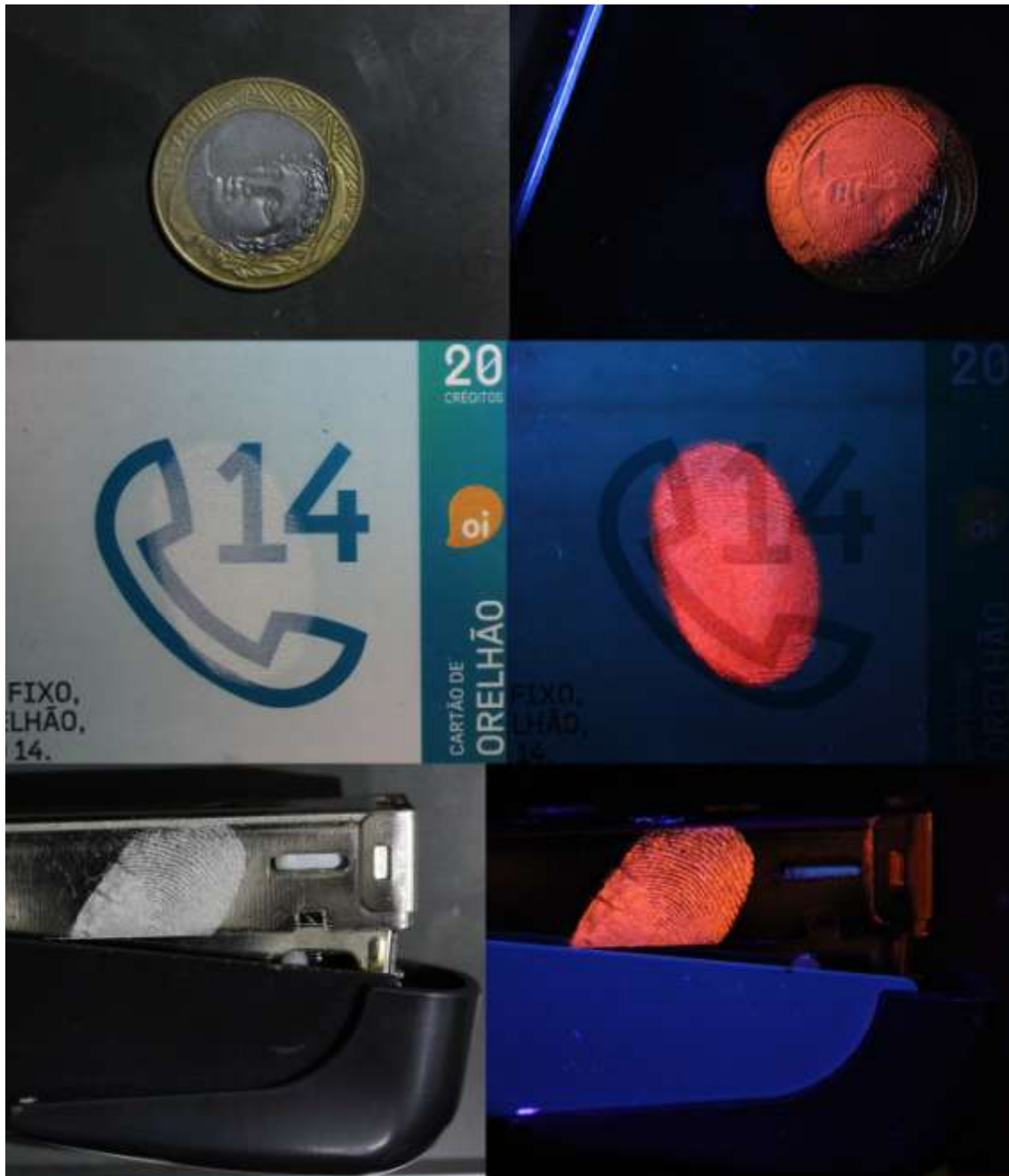


Na identificação através do confronto papiloscópico é majoritariamente entendido que cabe ao Perito Criminal determinar, através de análises qualitativas e quantitativas, se a impressão digital apresenta informações suficientes. Mesmo não sendo cientificamente comprovado, é amplamente aceito a marcação de no mínimo doze pontos coincidentes para uma validação segura de um confronto papiloscópico, e a posterior afirmativa de identidade de um indivíduo. (CHAMPOD, 2004; RIVALDERÍA, 2017) Com base no exposto, a conclusão do laudo pericial foi de que os fragmentos são apropriados e possuem os pontos característicos necessários para um exame comparativo e posterior identificação.

Foi ainda avaliada a aplicabilidade dos materiais luminescentes para detecção de ID's em superfícies do cotidiano. A Figura 21 ilustra a detecção de ID com aplicação de luz forense em superfícies distintas como: nota de dinheiro em superfície de papel, grampeador, moeda e latas de

refrigerante em superfícies metálicas e cartão telefônico e cartela de comprimidos em superfícies plásticas.

Figura 21—Impressões digitais reveladas em superfícies do cotidiano sem e com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$.





Como pode ser observado, a resolução e o contraste dos detalhes da crista ainda podem ser claramente reconhecidos. Os resultados confirmaram que o uso de materiais luminescentes pode ser útil para uma diversidade de superfícies com fundos complexos e multicoloridos acarretando em um excelente candidato na revelação de IDL's com potencial uso nas ciências forenses.

5 CONCLUSÃO

O ZnO:Eu foi obtido com sucesso pelo método sol-gel e apresentou um padrão de difração característico da fase hexagonal, uma das fases cristalográficas do ZnO. Os resultados indicam que a incorporação de Eu^{3+} não causa mudanças significativas nos parâmetros estruturais do ZnO, apenas o suficiente para indicar que íons terras raras são incorporados na estrutura do hospedeiro. Nos espectros FL do ZnO:Eu a emissão gerou uma dependência com relação a matriz, com isso não se observam níveis de emissão do európio. O processo de transferência de energia entre matriz e dopante é evidenciado pelo aumento na intensidade FL do material dopado com 2% de európio. O aumento da concentração pra 5% de európio leva ao *quenching* de concentração, com diminuição da intensidade FL do material.

O ZrO_2 :Eu foi obtido com sucesso pelo método sol-gel e apresentou uma mistura de fases tetragonal e monoclinica, sendo majoritariamente fase tetragonal. Os resultados indicam que a maior concentração de Eu^{3+} na rede cristalina do material gera maior estabilização da fase tetragonal. Nos espectros de emissão FL do ZrO_2 pode se observar transições características da luminescência do európio. O processo de transferência de energia é evidenciado pela maior intensidade FL observada nos materiais que apresentam sobreposição de bandas da matriz e dopante, sendo observada diminuição na intensidade FL com a extinção da contribuição da matriz. O aumento da concentração pra 2% de európio leva ao *quenching* de concentração, com diminuição da intensidade FL do material.

O estudo fotoluminescente evidencia a potencialidade da aplicação destes materiais na localização de impressões digitais, pois os materiais dopados apresentaram o perfil de emissão característico do íon terra-rara utilizado quando submetidos à radiação e com significativa luminescência para identificação das IDL's. Essa vantagem na revelação de ID possibilita maior facilidade na localização da impressão digital na cena de crime.

O desempenho luminescente observado com aplicação de luz UV com $\lambda=254\text{nm}$ nos materiais de ZnO e ZrO_2 resultou em diferentes intensidades de emissão para o íon Eu^{3+} utilizado, que acontece em decorrência das diferentes interações e processos de transferência de energia característicos de cada matriz.

Quando aplicados sobre uma superfície, todos os materiais sintetizados revelaram a IDL com significativa nitidez e contornos bem definidos, possibilitando a identificação por comparação com banco de dados de impressões digitais. Embora todos os materiais sintetizados revelem a impressão digital, o $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ exibiu mais intensa emissão FL. A análise pericial constatou que as impressões digitais reveladas pelos materiais possuem pontos suficientes para validar um confronto papiloscópico. A análise em superfícies multicoloridas permite a rápida visualização das ID com aplicação de luz forense, exibindo significativa nitidez nos contornos papilares que permitiriam a identificação.

O método proposto envolve uma rota de síntese rápida empregando reagentes de elevada estabilidade física e química, podendo manter suas características por maiores tempos até que ocorra a investigação criminal da cena do crime, com baixa toxicidade ocupacional e ambiental, o que se apresenta como grande vantagem visto que os métodos mais comumente empregados por peritos criminais envolvem reagentes tóxicos e que requerem extremo cuidado na revelação papilar.

6 REFERÊNCIAS

AHEMEN, I.; DEJENE, F. B. "Effect of Eu^{3+} Ion Concentration on Phase Transition, Site Symmetry and Quantum Efficiency of ZrO_2 Nanocrystal Rods". *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 18, n. 4, p. 2429-2440, 2018.

ALCARAZ, L.; ISASI, J.; DÍAZ-GUERRA, C. "Comparative study of $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{V}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ nanophosphors with $x= 0, 0.1, 0.5, 0.9$ and 1 prepared by sol-gel and hydrothermal processes". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 687, p. 754-764, 2016.

AMARAL, D. F. Uso da luminescência do Eu^{3+} no estudo da vizinhança local e da transferência de energia $\text{Yb}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ em nanocristais óxidos. Niterói, Curso de Pós-Graduação em Física—Universidade Federal Fluminense, 2010. Dissertação de mestrado, 100p.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BAIRA, M.; BEKHTI-SIAD, A.; HEBALI K.; BOUHANI-BENZIANE, H.; SAHNOUN, M. "Charge compensation mechanisms in favor of the incorporation of the Eu^{3+} ion into the ZnO host lattice". *Physica B: Condensed Matter*, v. 537, p. 296-300, 2018.

BEDIA, A.; BEDIA, F. Z.; AILLERIE, M.; MALOUFI, N.; BENYOUCEF, B. "Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell". *Energy Procedia*, v. 74, p. 529-538, 2015.

BINNEMANS, K. "Interpretation of europium(III) spectra". *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1-45, 2015.

CHAMPOD, C.; LENNARD, C.; MARGOT, P.; STOILOVIC, M. *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*. Florida: CRC Press LLC, 2004.

CHORNII, V.; NEDILKO, S. G.; MIROSHNICHENKO, M.; TEREBILENKO, K.; SLOBODYANIK, M. "Influence of fluorination on structure and luminescence of $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, v. 90, p. 237-243, 2017.

COMITE, A. "Preparation of Silica Membranes by Sol-Gel Method". In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, cap. 1, p. 3-23, 2017.

DA FONSECA, A. F. V.; SIQUEIRA, R. L.; LANDERS, R.; FERRARI, J. L.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; LA PORTA, F. A.; SCHIAVON, M. A. "A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 739, p. 939-947, 2018.

DARSHAN, G. P.; PREMKUMAR, H. B.; NAGABHUSHANA, H.; SHARMA, S. C.; PRASHANTH, S. C.; PRASAD B. D. "Effective fingerprint recognition technique using doped yttrium aluminate nano phosphor material". *Journal of colloid and interface science*, v. 464, p. 206-218, 2016.

DE FIGUEIREDO, A. T.; BARRADO, C. M.; SILVA, R. L. S.; ALVARENGA, L. D.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; BOMIO, M. R. D. "Luminescence Property of Perovskite Structure". *Spectrum*, v. 1, ed. 7, p. 22-29, 2015.

DE LUCENA, P. R.; PONTES F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". *Cerâmica*, v. 50, p. 138-144, 2004.

DING, M.; SHEN, Z.; YUAN, Y.; BAI, W.; LU, C.; JI, Z. " β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals embedded sol-gel glass ceramics for self-calibrated optical thermometry". *Ceramics International*, v. 44, n. 12, p. 14884-14890, 2018.

DOS REIS, P. M.; OLIVEIRA, A. S.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L.; GÓES, M. S.; NASCIMENTO, C. S.; GONÇALVES, R. R.; DOS SANTOS, D. P.; SCHIAVON, M. A.; FERRARI, J. L. "Photoluminescent and structural properties of ZnO containing Eu³⁺ using PEG as precursor". *Journal of Luminescence*, v. 167, p. 197-203, 2015.

EHRlich, S. N.; HANSON, J. C.; CAMARA, A. L.; BARRIO, L.; ESTRELLA, M.; ZHOU, G.; SI, R.; KHALID, S.; WANG, Q. "Combined XRD and XAS". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 649, n. 1, p. 213-215, 2011.

FIGINI, A. R. L. *Datilosopia e Revelação de Impressões Digitais*. Campinas: Millennium Editora, 2012.

FILHO, P. C S.; SERRA, O. A. "Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas". *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

GAVRILOVIĆ, T.; LAGANOVSKA, K.; ZOLOTARJOVS, A.; SMITS, K.; JOVANOVIĆ, D. J.; DRAMIĆANIN, M. D. "High resolution luminescence spectroscopy and thermoluminescence of different size LaPO₄:Eu³⁺ nanoparticles". *Optical Materials*, v. 82, p. 39-46, 2018.

GONZÁLEZ-MANCEBO, D.; BECERRO, A. I.; ROJAS T. C.; OLIVENCIA, A.; CORRAL, A.; BALCERZYK, M.; CANTELAR, E.; CUSSÓ, F.; OCAÑA, M. "Room temperature synthesis of water-dispersible Ln³⁺:CeF₃ (Ln= Nd, Tb) nanoparticles with different morphology as bimodal probes for fluorescence and CT imaging". *Journal of colloid and interface science*, v. 520, p. 134-144, 2018.

HERTLE, E.; CHEPYGAB, L.; BATENTSCHUK, M.; WILL, S.; ZIGAN, L. "Temperature-dependent luminescence characteristics of Dy³⁺ doped in various crystalline hosts". *Journal of Luminescence*, v. 204, p. 64-74, 2018.

HUTCHINS, L. A. Systems of Friction Ridge Classification. In: Fingerprint Sourcebook National Institute of Justice, NCJ 225325, Rockville, United States of America, cap. 5, p. 3-25, 2011.

JOSE, S. K.; GOPI, S.; SIMON, S. M.; MOHAN, R. P.; JOSEPH, C.; UNNIKRISHNAN, N. V.; BIJU, P. R. "Structural and optical characterization of Eu³⁺ doped polymer-zirconia composites". Journal of Non-Crystalline Solids, v. 452, p. 245-252, 2016.

KASZEWSKI, J.; KIEŁBIK, P.; WOLSKA, E.; WITKOWSKI, B.; WACHNICKI, Ł.; GAJEWSKI, Z.; GODLEWSKI, M.; GODLEWSKI, M. M. "Tuning the luminescence of ZnO:Eu nanoparticles for applications in biology and medicine". Optical Materials, v. 80, p. 77-86, 2018.

KUANG, F.; KUANG, X.; KANG, S.; ZHONG, M.; SUN, X. "*Ab initio* study on physical properties of wurtzite, zincblende, and rocksalt structures of zinc oxide using revised functionals". Materials Science in Semiconductor Processing, v. 31, p. 700-708, 2015.

KUMAR, M.; MOHAPATRA, M. "A case study of energy transfer mechanism from uranium to europium in ZnAl₂O₄ spinel host by photoluminescence spectroscopy". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 159, p. 42-47, 2016.

KUMAR, P.; YADAV, A. K.; BHATTACHARYYA, D.; JHA, S. N.; PANDEY, P. C. "Lithium ion assisted luminescence and ferromagnetism in europium doped zinc oxide". Materials Chemistry and Physics, v. 214, p. 306-319, 2018.

KUMAR, S.; BHUNIA, S.; OJHA, A. K. "Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ nanostructures". Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 66, p. 74-80, 2015.

KUMAR, V.; SOM, S.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; NTWAEABORWA, O. M.; COETSEE, E.; SWART, H. C. "Tunable and white emission from ZnO:Tb³⁺ nanophosphors for solid state lighting applications". Chemical Engineering Journal, v. 255, p. 541-552, 2014.

LANG, J.; ZHANG, Q.; HAN, Q.; FANG, Y.; WANG, J.; LI, X.; LIU, Y.; WANG, D.; YANG, J. "The study of structural and optical properties of (Eu, La, Sm) codoped ZnO nanoparticles via a chemical route". Materials Chemistry and Physics, v. 194, p. 29-36, 2017.

LEMOS, H. D.; LEMOS, J. C. C.; DE ALMEIDA, R. R. "Uso da visão computacional para reconhecimento de padrões dermatoglíficos na identificação de crianças com possíveis distúrbios de aprendizagem". Revista Cereus, v. 5, n. 3, p. 59, 2014.

LIANG, Z.; WANG, W.; ZHANG, M.; WU, F.; CHEN, J.; XUE, C.; ZHAO, H. "Structural, mechanical and thermodynamic properties of ZrO₂ polymorphs by

first-principles calculation". *Physica B: Condensed Matter*, v. 511, p. 10-19, 2017.

LIAO, J.; ZHOU, D.; YANG, B.; LIU, R.; ZHANG, Q. "Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors". *Optical Materials*, 35, 274-279, 2012.

LIU, X.; WANG, H. K.; YAN, Z. Z. Nanobiomaterials in X-ray luminescence computed tomography (XLCT) imaging. In: *Nanobiomaterials in Medical Imaging*, cap. 13, v. 8, p. 403-420, 2016.

LIU, Y.; LIU, G.; WANG, J.; DONG, X.; YU, W. "Multicolor photoluminescence and energy transfer properties of dysprosium and europium-doped Gd_2O_3 phosphors". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 649, p. 96-103, 2015.

MANGALAM, V.; PITA, K.; COUTEAU, C. "Study of energy transfer mechanism from ZnO nanocrystals to Eu^{3+} ions". *Nanoscale research letters*, v. 11, n. 1, p. 73, 2016.

MANJUNATHA, S.; KRISHNA, R. H.; THOMAS, T.; PANIGRAHI, B. S.; DHARMAPRAKASH, M. S. "Moss-Burstein effect in stable, cubic $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors derived from rapid microwave-assisted solution-combustion technique". *Materials Research Bulletin*, v. 98, p. 139-147, 2018.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. "Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado". *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MENDOZA, J. G.; GARCÍA, E. G.; GUZMÁN OLGUÍN, J. C.; MONTES, E.; JASSO, G. T.; GARCÍA-HIPÓLITO, M.; FALCONY-GUAJARDO, C. "Changes induced in the luminescent emission of Eu^{3+} by different crystal nature: An analysis by group theory". *Journal of Luminescence*, v. 188, p. 394-399, 2017.

NIU, J.; WANG, X.; LV, J.; LI, Y.; TANG, B. "Luminescent nanoprobe for in-vivo bioimaging". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 58, p. 112-119, 2014.

NTWAEABORWA, O. M.; MOFOKENG, S. J.; KUMAR, V.; KROON, R. E. "Structural, optical and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped ZnO nanoparticles". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 182, p. 42-49, 2017.

ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In: *Molecular Beam Epitaxy*. Elsevier, cap. 16, p. 343-375, 2018.

PANWAR, A.; YADAV, K. L. "A novel one-pot synthesis of hierarchical europium doped ZnO nanoflowers". *Materials Letters*, v. 142, p. 30-34, 2015.

PARK, J. Y.; YANG, H. K. "Novel red-emitting $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for latent fingerprint technology". *Dyes and Pigments*, v. 141, p. 348-355, 2017.

PARK, S. J.; PARK, J. Y.; YANG, H. K.. "Luminescence of a novel cyan emitting $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for visualization of latent fingerprints and anti-counterfeiting applications". *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 262, p. 542-554, 2018.

PATEL, D. N.; HARDY, L. A.; SMITH T. J.; SMITH, E. S.; WRIGHT III, D. M.; SARKISOV, S. "Novel laser nanomaterials based on rare-earth compounds". *Journal of Luminescence*, v. 133, p. 114-116, 2013.

PAWLIK, N.; SZPIKOWSKA-SROKA, B.; SOŁTYS, M.; PISARSKI, W. A. "Optical properties of silica sol-gel materials singly-and doubly-doped with Eu^{3+} and Gd^{3+} ions". *Journal of Rare Earths*, v. 34, n. 8, p. 786-795, 2016.

PEIXOTO, A. S.; RAMOS, A. S. "Filmes Finos & Revelação de impressões digitais latentes". *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 22, n. 1-2, p. 29-47, 2010.

PEREIRA, S. C.; PARANHOS, M. M.; EDUARDO, A. C.; SANTOS, M. A. B.; LI, M. S.; LONGO, E.; MOTTA, F. V.; DE FIGUEIREDO, A. T. "Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras". *Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 77-82, 2014.

PIHLGREN, L.; LAIHINEN, T.; RODRIGUES, L. C. V.; CARLSON, S.; ESKOLA, K. O.; KOTLOV, A.; LASTUSAARI, M.; SOUKKA, T.; BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J. "On the mechanism of persistent up-conversion luminescence in the $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanomaterials". *Optical materials*, v. 36, n. 10, p. 1698-1704, 2014.

PITA, K.; BAUDIN, P.; VU, Q. V.; AAD, R.; COUTEAU, C.; LÉRONDEL, G. "Annealing temperature and environment effects on ZnO nanocrystals embedded in SiO_2 : a photoluminescence and TEM study". *Nanoscale research letters*, v. 8, n. 1, p. 517, 2013.

PROCHAZKA, I.; CIZEK, J.; MELIKHOVA, O.; KONSTANTINOVA, T. E.; DANILENKO, I. A. "Defects in Zirconia Nanomaterials Doped with Rare-Earth Oxides". *Acta Physica Polonica A*, v. 125, n. 3, p. 760-763, 2014.

QIN, G.; ZHANG, M.; ZHANG, Y.; ZHU, Y.; LIU, S.; WU, W.; ZHANG, X. "Visualizing latent fingerprints by electrodeposition of metal nanoparticles". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 693, p. 122-126, 2013.

RAJAGUKGUK, J.; KAEWKHAO, J.; DJAMAL, M.; HIDAYAT, R.; SUPRIJADI; RUANGTAWEEP, Y. "Structural and optical characteristics of Eu^{3+} ions in sodium-lead-zinc-lithium-borate glass system". *Journal of Molecular Structure*, v. 1121, p. 180-187, 2016.

RIVALDERÍA, N.; GUTIÉRREZ-REDOMERO, E.; ALONSO-RODRÍGUEZ, C.; DIPIERRI, J. E.; MARTÍN, L. M. "Study of fingerprints in Argentina population for application in personal identification. *Science & Justice*, v. 57, n. 3, p. 199-208, 2017.

SAKS, M. J. Forensic identification: from a faith-based "Science" to a scientific science". *Forensic science international*, v. 201, n. 1-3, p. 14-17, 2010.

SANTOS, D. I. V.; GIL, E. S. Fluorimetria na análise farmacêutica: uma revisão. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 7(1), p. 12-26, 2010.

SEBASTIANY, A. P.; PIZZATO, M. C.; DEL PINO, J. C.; SALGADO, T. D. M. "A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos". *Educación química*, v. 24, n. 1, p. 49-56, 2013.

SHAHI, P. K.; SINGH, A. K.; RAI, S. B.; ULLRICH, B. "Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications". *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 222, p. 255-261, 2015.

SHARMA, R. K.; MUDRING, A.; GHOSH, P. "Recent trends in binary and ternary rare-earth fluoride nanophosphors: How structural and physical properties influence optical behavior". *Journal of Luminescence*, v. 189, p. 44-63, 2017.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman. 2008. 848p

SODHI, G. S.; KAUR, J. "Physical developer method for detection of latent fingerprints: A review". *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, v. 6, n. 2, p. 44-47, 2016.

STOJADINOVIĆ, S.; VASILIC, R. "Formation and photoluminescence of Eu³⁺ doped zirconia coatings formed by plasma electrolytic oxidation". *Journal of Luminescence*, v. 176, p. 25-31, 2016.

TADA, C. H. M. Estimativa de qualidade de impressões digitais utilizando Sistemas de Inferência Fuzzy. Brasília, Mestrado em Engenharia Elétrica —Universidade de Brasília, 2011. Dissertação de mestrado, 62p.

TURGUT, G.; DUMAN, S.; SONMEZ, E.; OZCELIK, F. S. "A study of Eu incorporated ZnO thin films: An application of Al/ZnO: Eu/p-Si heterojunction diode". *Materials Science and Engineering: B*, v. 206, p. 9-16, 2016.

VIMAL, G.; MANI, K. P.; BIJU, P. R.; JOSEPH, C.; UNNIKRIISHNAN, N. V.; ITTYACHEN, M. A. "Synthesis and spectroscopic investigation of nanostructured europium oxalate: A potential red emitting phosphor". *Solid State Sciences*, v. 48, p. 112-119, 2015.

WAITE, C.; MANN, R.; DIAZ, A. L. "Measurement of host-to-activator transfer efficiency in nano-crystalline Y₂O₃: Eu³⁺ under VUV excitation". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 198, p. 357-363, 2013.

WANG, M.; ZHAO, J.; XU, R.; FU, N.; WANG, X. "Preparation and photoluminescence properties of Tm³⁺-doped ZrO₂ nanotube arrays". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 674, p. 353-359, 2016.

WANG, X.; WANG, Y.; SHAN, Y.; JIANG, M.; JIN, X.; GONG, M.; XU, J. "A novel and sensitive electrogenerated chemiluminescence biosensor for detection of p16^{INK4a} gene based on the functional paste-like nanofibers composites-modified screen-printed carbon electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 823, p. 368-377, 2018.

WU, Y.; HAO, H.; WU, Q.; GAO, Z.; XIE, H. "Preparation and luminescent properties of the novel polymer-rare earth complexes composed of Poly (ethylene-co-acrylic acid) and Europium ions". *Optical Materials*, v. 80, p. 65-70, 2018.

XIA, A.; CHEN, M.; GAO, Y.; WU, D.; FENG, W.; LI, F. "Gd³⁺ complex-modified NaLuF₄-based upconversion nanophosphors for trimodality imaging of NIR-to-NIR upconversion luminescence, X-Ray computed tomography and magnetic resonance". *Biomaterials*, v. 33, n. 21, p. 5394-5405, 2012.

YADAV, R. S.; RAI, S. B. "Structural analysis and enhanced photoluminescence via host sensitization from a lanthanide doped BiVO₄ nano-phosphor". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 110, p. 211-217, 2017.

YAMASHITA, B; FRENCH, M. Latent Print Development. In: *Fingerprint Sourcebook*. National Institute of Justice, NCJ 225327, Rockville, United States of America, cap. 7, p. 1-67, 2011.

YANG, L.; JIANG, Z.; DONG, J.; PAN, A.; ZHUANG, X. "The study on crystal defects-involved energy transfer process of Eu³⁺ doped ZnO lattice". *Materials Letters*, v. 129, p. 65-67, 2014.

ZHANG, H.; FU, X.; NIU, S.; SUN, G.; XIN, Q. "Synthesis and characterization of ZrO₂:Eu nanopowder by EDTA complexing sol-gel method. **Materials chemistry and physics**, v. 91, n. 2-3, p. 361-364, 2005.

ZHANG, Y.; GAO, Z.; ZHANG, W.; WANG, W.; CHANG, J.; KAI, J. "Fluorescent carbon dots as nanoprobe for determination of lidocaine hydrochloride". *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 262, p. 928-937, 2018.