



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JANILSON ALVES FERREIRA

**COMPOSTOS POLIMORFOS LUMINESCENTES APLICADOS COMO
REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

Recife

2022

JANILSON ALVES FERREIRA

**COMPOSTOS POLIMORFOS LUMINESCENTES APLICADOS COMO
REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito final para a obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Coorientador: Rodrigo da Silva Viana

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

F383c Ferreira, Janilson Alves
Compostos polimorfos luminescentes aplicados como reveladores de impressões digitais latentes / Janilson Alves Ferreira. – 2022.
115 f.: il., fig.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Luminescência. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE - CCEN 2022-95

JANILSON ALVES FERREIRA

**COMPOSTOS POLIMORFOS LUMINESCENTES APLICADOS
COMO REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS
LATENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 24/05/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Cícero Inácio da Silva Filho (Examinador Externo)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Dr^a. Roberta Cláudia Santos Neves (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus. Seja Ele quem for, esteja Ele onde estiver.

Que jamais eu perca a capacidade de sonhar, a força de executar e a humildade de agradecer. Quando na dúvida sobre a influência de um ser superior regendo minha caminhada, que não haja pessoas de textos prontos disponíveis para me sindicalizar na fé, ou me questionar sobre como devoto a Ti tamanha responsabilidade de me guiar.

Obrigado por, quando o tamanho de Tua existência se multiplicou e se dividiu ao mesmo tempo para estar comigo materializado nos corpos de tantos anjos aos quais chamei de amigos.

Também é com muita gratidão que ressalto a importância dos espaços físico e das possibilidade de até eles chegar em todos os dias de trabalho. Superar os dias de aprovação e reprovação, dispensando o envaidecimento do primeiro e me mantendo firme no segundo. Não! Eu não faria tudo de novo, mas eu também Te agradeço muito por não ter me permitido desistir e me possibilitar chegar ao fim de um percurso que tracei na mente ainda criança.

Toda minha gratidão a Severino Alves Júnior. O acolhimento e capacidade de humanizar meus problemas foi tão significativo quanto me ajudar a fazer ciência.

Aqui cabe um agradecimento mais que especial àquela que esteve comigo em todas as etapas de execução desta tese: Edielen França. Este trabalho é dedicado a você!

À todas as pessoas envolvidas neste trabalho. Vocês foram importantes.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foram apresentadas rotas sintéticas para obtenção de materiais luminescentes, apresentando polimorfismo, obtidos pelos mesmos materiais precursores sob agitação magnética, em diferentes parâmetro de temperatura. Foram misturados um zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato como ligante com íon Eu^{3+} em temperatura ambiente por 24 horas para obtenção do sistema EuZ_{gel} e à 80 °C por 12 horas para obtenção do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. Através da análise elementar, foi proposto para ambos os sistemas a fórmula mínima $2(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4).3(\text{SO}_3).(\text{NEu}).9\text{H}_2\text{O}$. A averiguação estrutural dos compostos EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ teve início pela técnica de Infravermelho (FTIR), no qual foram identificadas bandas em 3500 cm^{-1} correspondentes ao grupo OH, que se mostrou mais alargados para o sistema gelificado, quando comparado ao sistema sólido, e ainda, indicativos de coordenação por parte do terminal S=O, com sinais entre $1009 - 1294\text{ cm}^{-1}$ para os dois materiais sintetizados. Tais eventos foram ratificados pelo emprego da técnica de espalhamento Raman. O novo perfil cristalino foi identificado através de difratograma de raios-x para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, assim como o caráter gel do sistema EuZ_{gel} identificado por técnicas rotacionais e oscilatórias de reologia, inferindo sobre o comportamento sólido do sistema superior ao caráter líquido presente. A estabilidade térmica dos materiais foi analisada por termogravimetria e foram percebidas alterações significativas de degradação a partir de 270 °C, com a degradação da cadeia butílica presente na estrutura orgânica do zwitterión, sendo gerados resíduos por efeito térmico em aproximadamente 650 °C para o sistema EuZ_{gel} e 900 °C para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. A transformação de fase ocorrida do gel para o cristal foi identificada for calorimetria diferencial de varredura (DSC), identificando a temperatura de formação dos cristais em torno dos 232 °C, tendo as etapas intermediárias de transformação monitoradas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os sistemas tiveram suas identidades espectroscópicas exploradas, pela técnica de absorção na região do ultravioleta-visível, foram atribuídos centros de bandas em 214 nm; 288 nm e 301 nm para $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$; zwitterión e EuZ_{gel} , respectivamente. E através da excitação dos sistemas em 395 nm, foram obtidos espectros de fotoluminescência, monitorando a emissão em 615 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) e estimados os tempos de vida no estado excitado na ordem de 0,23 ms para o sistema gelificado e 1,53 ms para o sistema cristalino. O estudo teórico acerca da geometria em volta do íon central (Eu^{3+}) foram realizados através dos cálculos dos estados excitados pelo *Luminescence Package* (LUMPAC) e a coordenação geométrica tridimensional otimizada pelo programa *Recife Model 1* (RM1). Foram coletadas 60 impressões digitais em lâminas de vidro, onde metade destas foram submetidas à revelação pelo material

EuZ_{crystal} e a outra metade, transferida para fita de coleta, para deposição em forma de filme do sistema EuZ_{gel}, correspondente a 30 dias de monitoramento das impressões. Estes registros papilares mostraram a eficiência dos compostos na atuação da elucidação de linhas papilares ao longo do tempo, com eficiência luminescente e visual até o 10º dia de coleta para o relevador na fase gel e eficiência até o 30º dia na utilização do sistema na fase cristalina.

Palavras-chave: luminescência; gel; európio cristal; papilosopia; zwitteríon.

ABSTRACT

In this work, synthetic routes were presented to obtain luminescent materials, presenting polymorphism, obtained by the same precursor materials under magnetic stirring, at different temperature parameters. A zwitterion 3-(1-methylimidazolium-1-yl) butane-1-sulfonate as a ligand was mixed with Eu^{3+} ion at room temperature for 24 hours to obtain the EuZ_{gel} system and at 80 °C for 12 hours to obtain the $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$ system. Through elemental analysis, the minimum formula $2(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4).3(\text{SO}_3).(\text{NEu}).9\text{H}_2\text{O}$ was proposed for both systems. The structural investigation of the EuZ_{gel} and $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$ compounds started with the Infrared technique (FTIR), in which bands were identified at 3500 cm^{-1} corresponding to the OH group, which proved to be wider for the extended system, when compared to the solid system, and also, indicative of coordination by the S=O terminal, with signals between $1009 - 1294\text{ cm}^{-1}$ for the two synthesized materials. Such events were confirmed by the use of the Raman scattering technique. The new crystalline profile was identified through x-ray diffractogram for the $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$ system, as well as the gel character of the EuZ_{gel} system identified by rotational and oscillatory rheology techniques, inferring on the solid behavior of the system superior to the liquid character present. The thermal stability of the materials was analyzed by thermogravimetry and significant degradation changes were noticed from 270 °C, with the degradation of the butyl chain present in the organic structure of the zwitterion, generating residues by thermal effect at approximately 650 °C for the EuZ_{gel} system and 900 °C for the $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$ system. The phase transformation that occurred from the gel to the crystal was identified by differential scanning calorimetry (DSC), identifying the crystal formation temperature around 232 °C, with the intermediate transformation steps monitored by Scanning Electron Microscopy (SEM). The systems had their spectroscopic identities explored, by the technique of absorption in the ultraviolet-visible region, band centers were assigned at 214 nm; 288 nm and 301 nm for $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$; zwitterion and EuZ_{gel} , respectively. And through the excitation of the systems at 395 nm, photoluminescence spectra were obtained, monitoring the emission at 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) and estimated lifetimes in the excited state in the order of 0.23 ms for the gelled system and 1,53 ms for the crystalline system. The theoretical study about the geometry around the central ion (Eu^{3+}) was carried out by calculating the excited states by the Luminescence Package (LUMPAC) and the three-dimensional geometric coordination optimized by the Recife Model 1 (RM1) program. Sixty fingerprints were collected on glass slides, where half of them were submitted to development by $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$ material and the other half, transferred to collection tape, for deposition in the form of EuZ_{gel} system film,

corresponding to 30 days of monitoring of the impressions. These papillary records showed the efficiency of the compounds in the performance of the elucidation of papillary lines over time, with luminescent and visual efficiency until the 10th day of collection for the gel phase enhancer and efficiency until the 30th day in the use of the system in the crystalline phase.

Keywords: luminescence; gel; crystal europium; papilloscopy; zwitterion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Tecnologia de aplicação dos compostos contendo íon európio trivalente. (Da esquerda para direita: Agente tumoral; revelador papilar; displays emissores de luz; membranas luminescentes; filmes finos e monitor termométrico. Ao centro: agente antifalsificação).	18
Figura 2 -	Estrutura química genérica de um zwitterión em equilíbrio (central). Valores de pH mais ácido à esquerda e mais básico à direita.	21
Figura 3 -	Diferença elementar entre a estrutura de um zwitterión e um líquido iônico.	22
Figura 4 -	Principais radicais catiônicos e aniônicos utilizados na obtenção de zwitteríons.	23
Figura 5 -	Histograma da produção científica dos zwitterión em áreas de química, farmácia, engenharia e ciência de materiais.	24
Figura 6 -	Esquemática da rota de síntese e armazenamento do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato	27
Figura 7 -	Fórmula molecular do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	29
Figura 8 -	Espectro de próton do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	30
Figura 9 -	Espectro de carbono do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	30
Figura 10 -	Espectro vibracional de FTIR do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	31
Figura 11 -	Espectro por espalhamento Raman do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	33
Figura 12 -	Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	34
Figura 13 -	Perda de massa por termogravimetria do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	35
Figura 14 -	Curva de fluxo de calor do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	37
Figura 15 -	Espectro de fotoluminescência para a excitação ($\lambda_{em}=420$ nm) e emissão ($\lambda_{ex}=356$ nm) do composto GdZ.	38

Figura 16 -	Comparativo da profusão dos terra raras em relação aos demais elementos periódicos.	39
Figura 17 -	Esquematização da absorção de energia e possíveis decaimentos ao estado fundamental pelo diagrama de Jablonski.	41
Figura 18 -	Espectro de emissão com transições características de composto contendo európio e líquido iônico carboxilato, excitado em 395nm	44
Figura 19 -	Diagrama de Jablonski para representação dos mecanismos de transferência de energia metal-ligante.	48
Figura 20 -	Representação do processo de síntese e armazenamento dos sistemas gelatinosos	50
Figura 21 -	Representação do processo de síntese; etapa de cristalização e armazenamento do sistema cristalino.	51
Figura 22 -	Sistemas luminescentes em consistência gelatinosa (a) e cristalina (b – por microscopia ótica com aumento de 50 vezes).	53
Figura 23 -	Espectro de próton para o sistema luminescente EuZ_{gel}	55
Figura 24 -	Espectro vibracional de FTIR do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	56
Figura 25 -	Espectro por espalhamento Raman do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	57
Figura 26 -	Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	59
Figura 27 -	Perda de massa por termogravimetria do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	60
Figura 28 -	Eventos térmicos observado por Calorimetria Diferencial para o sistema EuZ_{gel} .	62
Figura 29 -	Eventos térmicos e mudança de fase observados por Calorimetria Diferencial para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	63
Figura 30 -	Etapas de transformação de fase $\text{EuZ}_{\text{gel}} \rightarrow \text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e emissão de luz, em função do tempo, monitorado semanalmente por um período de 30 dias.	64
Figura 31 -	Micrografias de transformação de fase $\text{EuZ}_{\text{gel}} \rightarrow \text{EuZ}_{\text{cristal}}$ em função do tempo, monitorado semanalmente por um período de 30 dias.	65

Figura 32 -	Espectro de fotoluminescência para a excitação ($\lambda_{em}=615$ nm) e emissão ($\lambda_{ex}=395$ nm) do composto EuZ_{gel} .	66
Figura 33 -	Tempo de vida no estado excitado e diagrama de cromaticidade para o sistema luminescente EuZ_{gel} .	67
Figura 34 -	Espectro de fotoluminescência para a excitação ($\lambda_{em}=615$ nm) e emissão ($\lambda_{ex}=395$ nm) do composto $\text{EuZ}_{cristal}$.	68
Figura 35 -	Tempo de vida no estado excitado e diagrama de cromaticidade para o sistema luminescente $\text{EuZ}_{cristal}$.	69
Figura 36 -	Difratogramas de raios-X, obtidos pelo método do pó para o sistema luminescente $\text{EuZ}_{cristal}$ e para o nitrato de európio utilizado como reagente, comparado com o padrão para mesma formulação disposto na literatura.	70
Figura 37 -	Comportamento newtoniano do sistema EuZ_{gel} obtido à temperatura ambiente pela tensão em função da taxa cisalhante.	71
Figura 38 -	Módulos de perda e de armazenamento do sistema EuZ_{gel} em função da frequência angular.	72
Figura 39 -	Geometrias do estado fundamental calculadas pelo modelo RM1, apresentadas de dois diferentes ângulos, para os sistemas Est1, Est2 e Est3.	77
Figura 40 -	Diagrama de energia para os principais canais de transferência de $\text{EuZ}_{cristal}$.	82
Figura 41 -	Diagrama de energia para os principais canais de transferência de EuZ_{gel} .	84
Figura 42 -	Linhas de codificação dérmica, divididas no sistema de Vucetich	86
Figura 43 -	Sistema de classificação planar das impressões digitais.	86
Figura 44 -	Pontos característicos (detalhes dérmicos) às impressões papilares.	87
Figura 45 -	Impressão digital padrão verticilo com pontos característicos adotado para averiguação de sulcos e cristas	91
Figura 46 -	Esquematisação dos processos de deposição e revelação das impressões digitais utilizando o sistema EuZ_{gel} .	92
Figura 47 -	Esquematisação dos processos de deposição e revelação das impressões digitais utilizando o sistema $\text{EuZ}_{cristal}$.	93

Figura 48 -	Identificação dos sinais característicos das papilas padrão (a), utilizando o sistema EuZ_{gel} após a deposição em substrato por radiação solar (b) e por radiação ultravioleta (c).	93
Figura 49 -	Identificação dos sinais característicos das papilas padrão (a), utilizando o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ após a deposição em substrato por radiação solar (b) e por radiação ultravioleta (c).	96
Figura 50 -	Espectros de emissão das impressões digitais reveladas pelo sistema EuZ_{gel} , monitoradas em um período de 30 dias ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm).	98
Figura 51 -	Espectros de emissão das impressões digitais reveladas pelo sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, monitoradas em um período de 30 dias ($\lambda_{\text{ex}}=395$ nm).	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Informações de equilíbrio anfótero dos principais zwitteríons comercializados.	22
Tabela 2 -	Reagentes utilizados no procedimento experimental de sintetização do zwitteríon; seus respectivos graus de pureza e fabricante.	26
Tabela 3 -	Composição elementar, teórica e experimental, do zwitteríon (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato).	29
Tabela 4 -	Grupos vibracionais químicos ativos, observados no espectro de FTIR do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.	32
Tabela 5 -	Composição elementar, teórica e experimental, dos complexos luminescentes EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	54
Tabela 6 -	Grupos químicos ativos, observados no espectro de espalhamento Raman do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	58
Tabela 7 -	Perda de massa e fração residual observadas na termogravimetria do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.	61
Tabela 8 -	Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est1.	78
Tabela 9 -	Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est2.	79
Tabela 10 -	Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est3.	79
Tabela 11 -	Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 ajustados considerando as geometrias dos poliedros de coordenação das estruturas Est1, Est2 e Est3.	80
Tabela 12 -	Valores teóricos e experimentais obtidos para os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 ; taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para o sistema Est1.	82
Tabela 13 -	Taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia calculadas para o sistema Est1.	82

Tabela 14 -	Valores teóricos e experimentais obtidos para os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 ; taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para o sistema Est1.	83
Tabela 15 -	Taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia calculadas para os sistemas $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e EuZ_{gel} .	83
Tabela 16 -	Valores de R02 dos espectros de emissão do sistema EuZ_{gel} em função do tempo de coleta das impressões digitais	98
Tabela 17 -	Valores de R02 dos espectros de emissão do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ em função do tempo de coleta das impressões digitais.	100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Introdução.....	17
1.2	Originalidade e relevância.....	19
1.3	Objetivos gerais e específicos.....	20
2	ZWITTERÍONS: ESTRUTURAS E APLICAÇÕES.....	21
2.1	Sais Zwitteriônicos.....	21
2.2	Estrutura e aplicações dos zwitteríons.....	23
2.3	Compostos Zwitteriônicos contendo íons Ln^{3+}	25
2.4	Síntese do zwitteríon (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato).....	26
2.5	Caracterização do zwitteríon (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato)	27
2.6	Resultados e Discussão.....	28
3	LANTANÍDEOS E LUMINESCÊNCIA.....	39
3.1	Terras Raras.....	39
3.2	Estrutura Eletrônica dos íons lantanídeos e luminescência do Eu^{3+}	40
3.3	Aspectos gerais sobre o íon Eu^{3+} e interpretação de seus espectros.....	43
3.4	Transferência de energia: Teorias e contextualização ao íons lantanídeos.....	45
3.5	Síntese do nitrato de európio trivalente.....	49
3.6	Obtenção do Sistema Európio-Zwitteríon (Gel).....	50
3.7	Obtenção do Sistema Európio-Zwitteríon (Cristal).....	51
3.8	Caracterização dos sistemas luminescentes.....	52
3.9	Resultados e Discussão.....	53
4	CÁLCULO DAS INTENSIDADES E ESTRUTURA TEÓRICA.....	73
4.1	Modelagem Teórica dos parâmetros experimentais.....	73
4.2	Cálculo dos Parâmetros das intensidades experimentais.....	75
4.3	Elucidação estrutural e propriedades luminescentes.....	77
5	IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES.....	85
5.1	Papiloscopia e Impressões Digitais.....	85
5.2	Reveladores fluidos e cristalinos de Impressões Digitais Latentes.....	87
5.3	Íon Eu^{3+} e aplicações em química forense.....	89
5.4	Procedimento Experimental.....	90
5.5	Aplicação do sistema EuZ_{gel} como revelador.....	91

5.6	Aplicação do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ como revelador.....	92
5.7	Resultados e Discussão.....	93
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	101
6.1	Conclusões.....	101
6.2	Perspectivas.....	102
	REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Nas últimas três décadas, os líquidos iônicos despertaram o interesse da ciência em diferentes áreas de pesquisa e aplicação (LU PENG *et al*, 2017; WU *et al*, 2008; LIU *et al*, 2016). De maneira análoga tem sido explorado a atuação experimental e comercial de moléculas dipolares zwitteriônicas, sais orgânicos que, dentre tantas vantagens, apresentam baixa pressão de vapor; elevada estabilidade térmica e química; alta condutividade iônica; dissolução em diferentes meios que possibilitam formar diversas estruturas em diferentes estados físicos, dentre elas, combinações com elementos de transição e terras raras (FERREIRA, 2018).

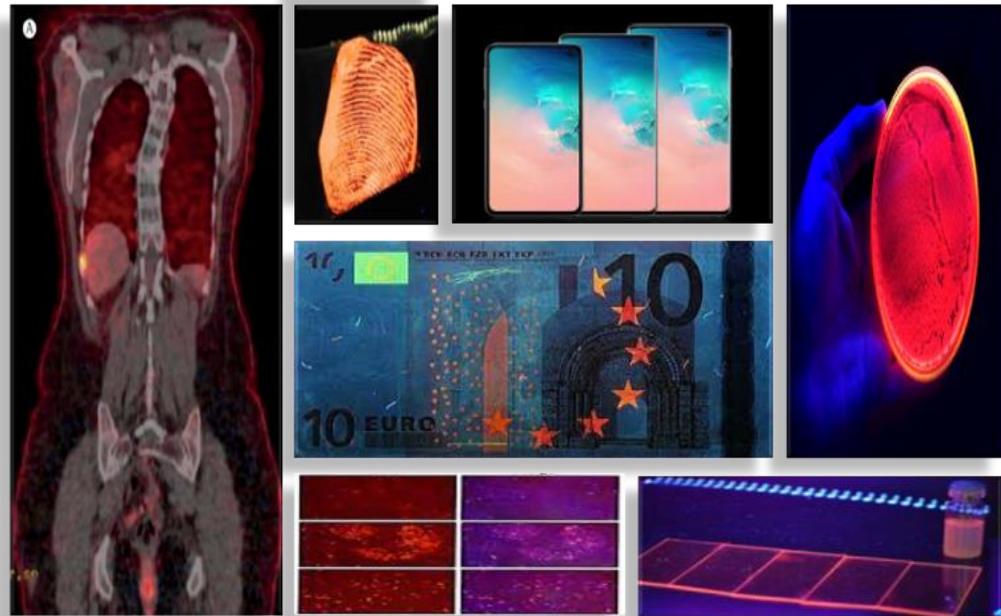
Dentre as possibilidades dos zwitteríon se combinarem com materiais metálicos para formação de estruturas híbridas, tem-se intensificado a atuação destas moléculas como ligantes, coordenando íons lantanídeos trivalentes com o objetivo de descobrir e/ou aperfeiçoar a relação de transferência de energia do ligante sobre o íon, promovendo assim uma acentuação da capacidade de emitir luz na região visível do íon correspondente (GALLAGHER *et al*, 2013; WELTON, 2004).

Tratando-se das propriedades luminescentes dos lantanídeos associados à zwitteríons, os compostos contendo o íon Eu^{3+} têm em grande maioria demonstrado eficiente sensibilização do íon e intensa emissão de luz vermelha, possibilitando, a partir deste mérito, aplicar tais sistemas em diferentes campos, como apresentado na figura 1. A exemplo: sondas celulares (WU *et al*, 2018); seletividade iônica (WHEN *et al*, 2016); termometria (ZHANG *et al*, 2019) e dispositivos eletrônicos (HELLER *et al*, 2010).

As características luminescentes do íon Eu^{3+} coordenado ao zwitteríon sulfonato impulsionaram aplicá-lo à ciência forense como agente revelador de impressões digitais latentes (IDL). A papiloscopia tem como objetivo elucidar a identificação humana através dos códigos papilares (ARAÚJO *et al*, 2021). Uma eficiente revelação das IDL's é fortemente dependente da combinação do material revelador com substâncias presentes nas glândulas da superfície palmar (mais especificamente dos dedos) (JAIN *et al*, 2008). A sinergia atuante nos composto Európio-zwitteríon une qualidades de emissão de luz por parte do íon lantanídeo e a capacidade dipolar das moléculas zwitteriônicas de aderirem às moléculas aquosas e lipídicas, sendo esta a principal composição deixadas pelas glândulas sebáceas em superfícies (CROCXTON *et al*,

2010). A utilização de materiais na forma de pó tem a relevância de aderir nas superfícies úmidas e gordurosas. Já a adoção de materiais fluidos para esta finalidade, quando aplicado corretamente, podem revelar e extrair a impressão para sucessivas contraprovas (DONG *et al*, 2020).

Figura 1 - Tecnologia de aplicação dos compostos contendo íon európio trivalente. (Da esquerda para direita: Agente tumoral; revelador papilar; displays emissores de luz; membranas luminescentes; filmes finos e monitor termométrico. Ao centro: agente antifalsificação).



Fonte: O autor (2018).

Neste pesquisa, o uso de dois sistemas luminescentes permite que estes atuem isoladamente ou complementarmente na revelação e coleta de uma impressão digital. A combinação inovadora da molécula orgânica butanosultona com o íon európio permite que ambos os sistemas luminosos (EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$) se combinem com compostos orgânicos e/ou inorgânicos das glândulas. Mesmo que os materiais contendo íons lantanídeos já sejam amplamente aplicados na química forense, não há registros da combinação zwitteríon-lantanídeo para obtenção de polimorfos aplicados à revelação de IDL's.

1.2 Originalidade e relevância

A forma precisa com que a papiloscopia se sobressaiu em relação à uma concorrente técnica de identificação humana, a antropometria, fez deste o método mais seguro para práticas periciais de diferentes áreas (PITHON *et al*, 2014). Contudo, novos desafios sugeriram o aprimoramento do método no tocante à forma de revelação e coleta das marcas dérmicas, constituídas basicamente de gordura e umidade, comprometidos principalmente quando o efeito do tempo é capaz de ocultar esses registros e distorcer resultados de uma investigação (PASSOS *et al*, 2020).

Os agentes reveladores de impressões digitais podem apresentar algumas limitações que vão desde elevada toxicidade (quantum dots e compostos à base de cádmio) (KUMAR *et al*, 2014); instabilidade de revelação em algumas superfícies (corantes luminescentes) (MERUGA *et al*, 2014) até mesmo àqueles mais rústicos e que apresentam pouca adesão (compostos à base de grafite) (FRITZ *et al*, 2014). Conhecidas as características espectroscópicas do íon Eu^{3+} e sua forte luminescência, aliada ao perfil dipolar dos zwitteríons, permitiu-se obter um novo material à base destes reagentes e testar os sistemas $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e EuZ_{gel} como novos agentes reveladores de impressões digitais latentes, onde além de sanar as limitações anteriormente expostas, ainda acumula vantagens como: resposta de emissão rápida; diminutas chances de falsificação da resposta dérmica; fácil método de síntese/reprodução dos sistemas e facilidade de reconhecimento dos sulcos. Tornando tais sistemas potenciais agentes reveladores atuantes em papiloscopia.

Mesmo tendo aumentado o campo de pesquisa voltado para a produção de materiais capazes de identificar códigos papilares, não há relatos na literatura sobre estruturas polimórficas estáveis da combinação Eu^{3+} -zwitteríon 3-(1-metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato atuando em tal função. Deste modo, este trabalho vem propor rotas sintéticas, sob diferentes condições de temperatura, em que se possa obter diferentes estruturas luminescentes (gel e cristalina) com os mesmos materiais de partida; caracterizá-los quanto à suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas e estruturais, buscando ainda investigar o ambiente de coordenação apresentado por ambas estruturas; explorar as propriedades fotofísicas através dos seus espectros de fotoluminescência e aplicá-los como identificadores de impressões digitais latentes.

1.3 Objetivos geral e específicos

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de materiais polimorfos luminescentes à base de íon lantanídeo európio e molécula zwitteriônica (3-(1-metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato) e posterior aplicação como agente revelador de impressões digitais latentes.

Foram ainda objetivos específicos:

- Caracterizar os materiais obtidos nas formas de gel e cristal quanto às suas propriedades químicas, físicas, térmicas e fotofísicas;
- Propor uma estrutura que estime o ambiente de coordenação das espécies anteriormente citadas, descritas através das técnicas utilizadas neste trabalho;
- Aplicar ambos os sistemas na química forense papilar, fazendo uso de diferentes substratos (vidro e fita crepe), monitorando seus respectivos comportamentos espectroscópicos e conseqüentemente a capacidade de revelação dos sulcos papilares.

2 ZWITTERÍONS: ESTRUTURAS E APLICAÇÕES

2.1 Sais Zwitteriônicos

Zwitteríons são compostos químicos de carga eletricamente neutra e tem sua nomenclatura de origem alemã, “*zwitter*” que significa híbrido. São anfóteros, ou seja, podem se comportar como ácidos ou bases, reagindo entre si no mesmo composto gerando um sal como produto, ou por definição, um “sal interno”. Suas moléculas dipolarizadas permite serem também chamados de íons dipolares (CHIAO *et al*, 2021).

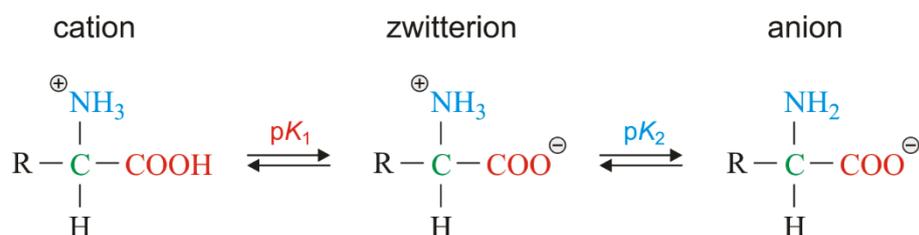
Um exemplo comum de zwitteríons são os aminoácidos. Eles são formados pelo grupo amônio, responsável pela carga positiva e pelo grupo carboxila que contribui com a carga negativa da molécula. Além dos aminoácidos, seja qual for o composto que apresente centros formadores de ácidos e bases, poderá ser obtido na forma zwitteriônica. A exemplo: tricina, bicina e psilocibina (BLOM *et al*, 2007).

Uma propriedade determinante para a definição de uma molécula se alinhar à do zwitteríon é que esta apresente ponto isoelétrico (PI), que considera os valores de alcalinidade e acidez do composto e que esta correlação exista em valor de pH neutro (NIU *et al*, 2000). Tal valor pode ser obtido a partir das constantes de equilíbrio do zwitteríon, representado por:

$$PI = \frac{pK_a + pK_b}{2}$$

Onde pKa e pKb são constantes de equilíbrio ácido e básico da molécula anfótera, ilustrados em ocorrência reacional na figura 2.

Figura 2 - Estrutura química genérica de um zwitteríon em equilíbrio (central). Valores de pH mais ácido à esquerda e mais básico à direita.



Fonte: (LEHNINGER, 2004).

Ainda sobre os valores de pK_1 e pK_2 dos zwitteríons é importante mencionar que a diferença entre os termos pode inferir sobre a capacidade das moléculas exibirem as propriedades anfólicas, desde que o resultado seja menor que 3 (BARBOSA *et al*, 2001). A tabela 1 apresenta alguns valores das constantes de equilíbrio ácido e básico para alguns zwitteríons (apresentados por seus nomes comerciais).

Tabela 1 - Informações de equilíbrio anfótero dos principais zwitteríons comercializados.

Zwitteríon	pKa	pKb	pKa-pKb	Referência
Serotonina	9,92	10,9	-0,98	Rudnick <i>et al</i> , 1989
Enrofloxacina	6,16	7,75	-1,59	Lizondo <i>et al</i> , 1997
Pefloxacina	6,03	7,8	-1,77	Jaehde <i>et al</i> , 1994
Labetalol	7,41	9,36	-1,95	Zur <i>et al</i> , 2014
Ácido niflúmico	2,24	4,44	-2,2	Xu <i>et al</i> , 2017
Norfloxacino	6,40	8,70	-2,3	Lorphenstri <i>et al</i> , 2006
Ácido nicotínico	2,10	4,63	-2,53	Prabha <i>et al</i> , 2017
Ciprofloxacino	6,16	8,62	-2,46	Zhu <i>et al</i> , 2021
Ampicilina	2,56	7,14	4,59	Danelon <i>et al</i> , 2006

Fonte: (VOET, 2011).

Assim como os líquidos iônicos, os zwitteríon são de natureza orgânica e apresentam pontos de fusão que não ultrapassam os 100 °C (DONG *et al*, 2017). Esses grupos se diferenciam entre si pela maneira como as cargas estão dispostas na molécula, representadas na figura 3.

Figura 3 - Diferença elementar entre a estrutura de um zwitteríon e um líquido iônico.

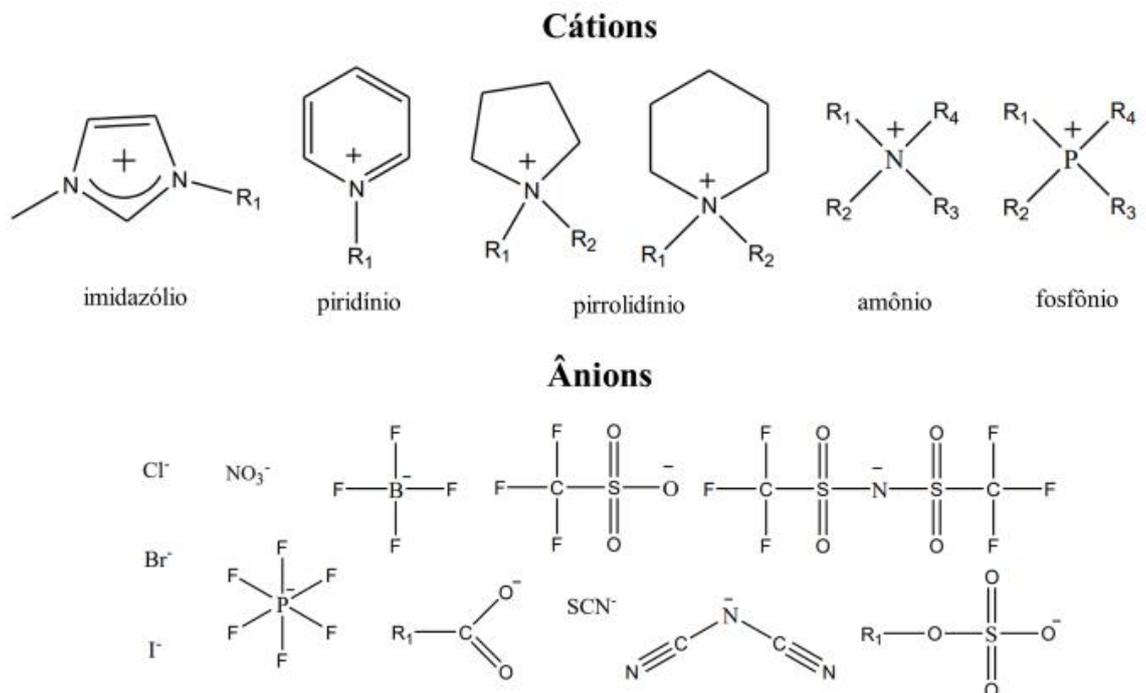


Fonte: O autor (2019).

2.2 Estrutura e Aplicações dos zwitteríons

As moléculas zwitteriônicas possuem cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou não. Apresentam características relevantes, desde a capacidade de variar as combinações de cátions e ânions (a figura 4 apresenta os mais utilizados), ao fato de apresentarem elevadas condutividade iônica e estabilidade química (KOKORIN *et al*, 2011). São ainda detentores de vantagens como: capacidade de dissolver polímeros orgânicos e inorgânicos e apresentarem pressão de vapor praticamente nula (BRANCO, 2015). Sobre suas propriedades térmicas, apesar de fundirem em uma temperatura relativamente baixa, os zwitteríons podem ser aquecidos a temperaturas superiores a 300 °C antes de degradarem. Em contraponto, o fato destas moléculas apresentarem alto custo e toxicidade ainda não muito conhecida, pode limitar o uso em algumas aplicações (ITO *et al*, 2008).

Figura 4 - Principais radicais catiônicos e aniônicos utilizados na obtenção de zwitteríons.



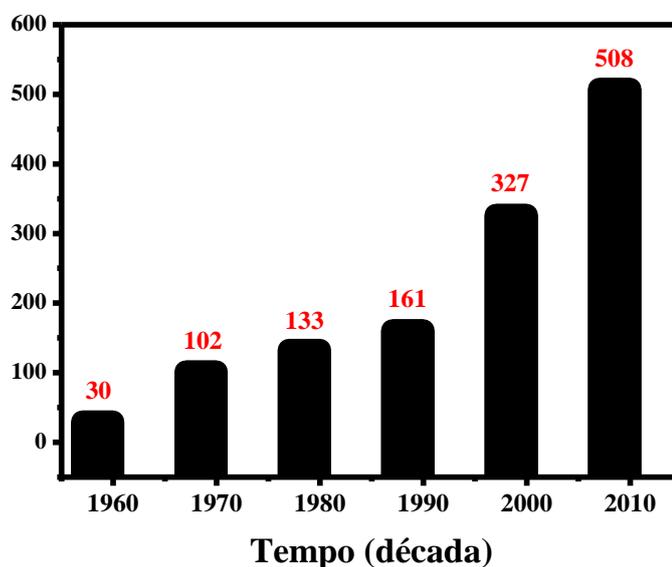
Fonte: (ANDERSON *et al*, 2002).

Mesmo com a produção tímida em relação a outros solventes (devido à sua toxicidade ainda pouco conhecida, alto custo e elevada viscosidade), há relatos de aplicações destes sais em uma gama de possibilidade: matrizes de lasers (SOUKUP-HEIN, WARNKE E

ARMSTRONG, 2009); produção de fármacos (VICIOSA *et al*, 2015); agente antiproliferativo de tumores (FERRAZ *et al*, 2015).

A primeira publicação de zwitterión (conhecido a época apenas como líquido iônico) à temperatura ambiente é de 1914. Com os avanços nas técnicas eletroquímicas e o surgimento de novas espécies catiônicas e aniônicas capazes de formar a molécula de zwitteríons, foram atribuídas novas aplicações para este material (SKOOG *et al*, 2013). Neste contexto surgem os zwitteríons com cátions à base de imidazólio, que demonstrou interesse industrial por apresentarem elevada janela de potencial, aplicando-se principalmente em baterias (SRIVASTAVA *et al*, 2017). A figura 5 apresenta um levantamento realizado acerca das publicações nas últimas 6 décadas que utilizaram a palavras zwitteríons em suas descrições em áreas de ciências exatas ou de farmacologia. Além dos números apontarem para um crescimento exponencial ao longo das décadas, mostra também que, há uma carência de estudos relacionados a tais espécies, de maneira geral.

Figura 5 - Histograma da produção científica dos zwitteríon em áreas de química, farmácia, engenharia e ciência de materiais.



Fonte: Web Of Science™ (Julho, 2020).

Na perspectiva da termodinâmica, a energia livre de Gibbs é menor para o estado líquido em detrimento do estado sólido em temperaturas menores que 100 °C (PORTER E

EASTERLING, 2009). Sobre os estudos acerca das propriedades físicas de zwitteríon e líquidos iônicos, é sabido que as interações entre os íons presentes em suas estruturas são mais fortes que as interações entre moléculas, fazendo com que esses sistemas se encontrem na fase líquida em uma faixa de temperatura superior aos solventes moleculares (WELTON, 1996), reforçados através do conceito de que o tamanho relativamente grande dos íons dificulta o empacotamento destas moléculas (ZHENG *et al*, 2018). Porém, a possibilidade de coexistirem diferentes tipos de interação entre moléculas iônicas (forças coulombicas; forças de dispersão; ligações de hidrogênio), aliados a efeitos de eventos entrópicos, podem justificar a possível estabilidade dos zwitteríons na forma cristalina (WANG *et al*, 2017).

Sobre a funcionalização e obtenção dos zwitteríons, favorecidos pela flexibilidade de escolha de cátions e ânions, esta ocorre geralmente através da incorporação de grupos funcionais pela extremidade catiônica, embora em raras exceções, haja funcionalizações via extremidade aniônica (MI *et al*, 2015).

2.3 Compostos Zwitteriônicos contendo íons Ln^{3+} .

Sistemas Zwitteriônicos contendo íons lantanídeos trivalentes foram desenvolvidos para avaliação do comportamento das moléculas dipolares como ligantes. Arginina, lisina e leucina foram preparadas com os íons: lantânio e gadolínio (efeito de coordenação do ligante aos Ln^{3+}) e európio, térbio, samário, neodímio e itérbio (emissão de luz na região do espectro visível). Segundo os autores deste trabalho, os compostos que continham európio apresentaram comportamento térmico e tempos de vida no estado excitado superiores às demais composições zwitteríon-lantanídeos (MARTINS *et al*, 2006; MARTINS *et al*, 2003).

Em outro perfil de avaliação do sistema contendo a molécula zwitteriônica 4-bis (4-carboxilatopiridínio-1-metileno) e íon európio, obtidos hidrotermicamente, foram produzidos sistemas tridimensionais e termicamente estáveis capazes de atuarem como sensores duplos, identificando a presença de íons Fe^{3+} e/ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dependendo da faixa de pH o sistema esteja presente (GAI *et al*, 2018).

A obtenção de compostos na forma de gel contendo íon Eu^{3+} e zwitteríon carboxilato foram desenvolvidos e testada a sua capacidade de formarem filmes finos para aplicação em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED). Os resultados obtidos apresentaram perfis satisfatórios no tocante ao espectro de excitação e emissão do composto, além de valores de

tempo de vida acima de 0,7 ms (RAMOS *et al*, 2018). Outro trabalho foi desenvolvido com a mesma molécula atuando como ligante, coordenando os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} a fim de obter emissão branca de luz (RAMOS *et al*, 2019).

O uso de moléculas zwitteriônicas em complexos de terras raras evidenciaram que, estes atuando como ligante promovendo o efeito antena, foram responsáveis pela intensificação da luminescência de íons lantanídeos e evitando supressão da mesma por moléculas de solventes contendo grupos N-H e O-H (RAMOS *et al*, 2015). Além disso, não há relatos sobre o uso de zwitteríons com íons lantanídeos formadores de rede gelificadas e cristalinas com os mesmos materiais precursores (combinação de cátions e ânions).

2.4 Síntese do zwitteríon (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato)

A tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na obtenção do zwitteríon (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato), grau de pureza e suas respectivas procedências.

Tabela 2 - Reagentes utilizados no procedimento experimental de sintetização do zwitteríon; seus respectivos graus de pureza e fabricante.

Reagente	Pureza	Procedência
1-metilimidazol	99%	Sigma-Aldrich
tolueno	99,5%	Dinâmica
1,4 butano sulfona	99%	Sigma-Aldrich
Água ultra pura	99,9%	Direct-Q® 3UV
Acetato de etila	99,5%	Êxodo

Fonte: O autor (2019).

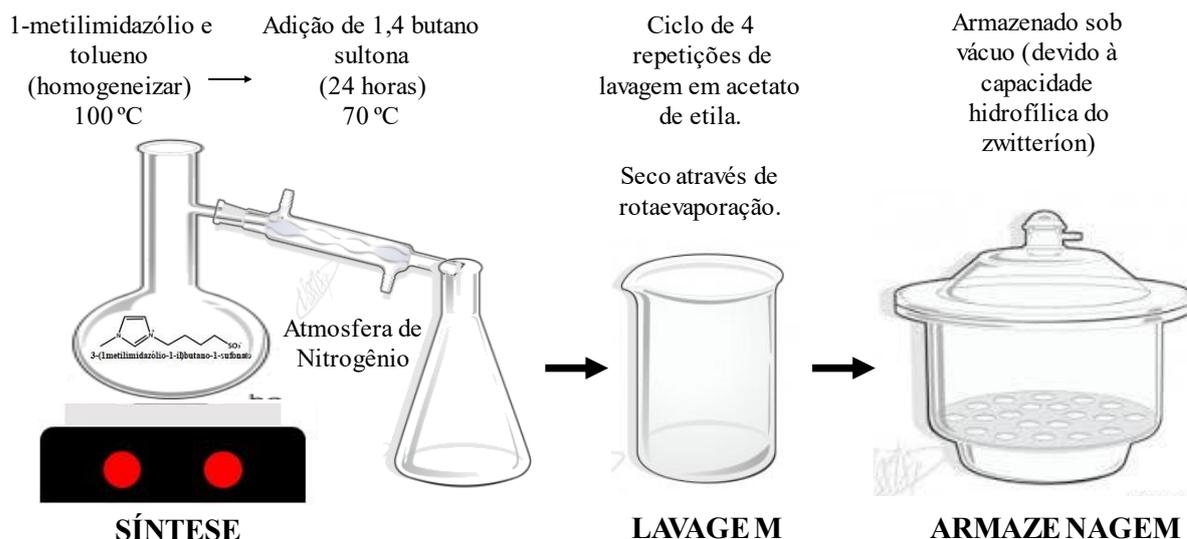
A primeira etapa do processo de obtenção do zwitteríon foi realizada a partir da reação entre 5 g de 1-metilimidazol e 30 ml de tolueno, aquecidos em balão volumétrico, em temperatura de 100 °C em atmosfera de nitrogênio, promovendo uma total homogeneização da mistura por agitação magnética.

A segunda etapa consistiu na incorporação do 1,4 butanosulfona, lentamente adicionada à mistura anteriormente citada, ainda perante agitação magnética por 24 horas à 70 °C.

Decorrido este tempo, foram obtidos cristais de coloração amarelo claro e com forte capacidade de absorver umidade. Assim, os materiais foram lavados em um ciclo de 4

repetições com acetato de etila e em seguida, rotaevaporados. Devido ao perfil hidrofílico do produto obtido, este foi armazenado em recipiente livre de umidade. A figura 6 ilustra o processo de obtenção do zwitterión.

Figura 6 - Esquemática da rota de síntese e armazenamento do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



Fonte: O autor (2019).

2.5 Caracterização do zwitterión (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato)

As técnicas empregadas para a caracterização dos complexos buscaram revelar informações químicas e estruturais, térmicas e fotofísicas foram as seguinte:

Análise elementar: Foi realizada a análise elementar dos elementos C, N, H e S (experimental e teórico) dos sistemas desenvolvidos, na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Ressonância magnética nuclear: Foi realizada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em equipamento VARIAN modelo Unity Plus 300 e 400 MHz, utilizando água deuterada como solvente, realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os resultados de ambas as análises foram tratados utilizando software Origin, versão 9.

Espectroscopia por infravermelho: A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram investigados os modos

vibracionais presentes nos compostos na região compreendida entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Foi utilizado um equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Espalhamento Raman: Complementarmente às análises de FTIR, foram realizadas espectroscopia por espalhamento Raman, para melhor elucidação das vibrações moleculares presentes no composto.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: A Espectroscopia na região do Ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos num equipamento da marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452^a. Foi analisada na faixa espectral de 200-800 nm, à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempo de integração para a medida dos espectros de 1 s e resolução de 2 nm. As amostras foram dissolvidas em metanol, numa concentração de 10 mg/mL.

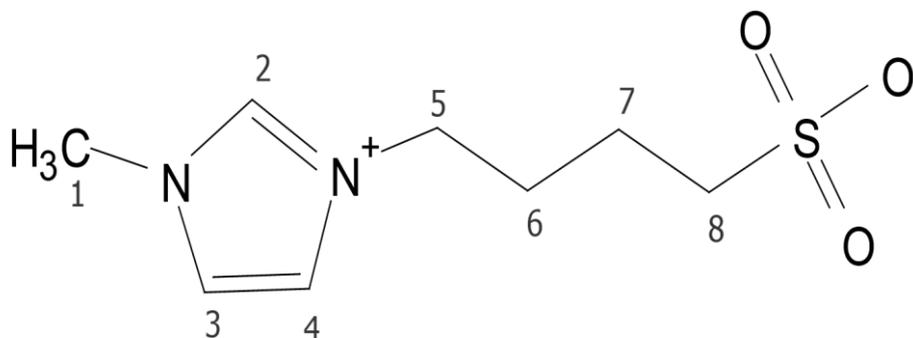
Análise termogravimétrica: Através da Análise Termogravimétrica (TGA) foi feito o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura. Promovido um aumento térmico de 30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min, acondicionando aproximadamente 20 mg da amostra em cadinho de alumina, sendo realizada em equipamento Shimadzu, modelo TGA-60/60H, em ar sintético, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os dados foram ratados no software Origin, versão 9.

2.6 Resultados e discussão

Análise elementar

A composição elementar do zwitterión, é mostrada na tabela 3. Nela, é possível analisar teores de C, H, N e S e partir de então, estimar a fórmula molecular exposta na figura 7. Os números atribuídos aos carbonos, fixam suas posições e servem como facilitadores na interpretação da análise de ressonância magnética nuclear.

Figura 7 - Fórmula molecular do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 3 - Composição elementar, teórica e experimental, do zwitterión (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato).

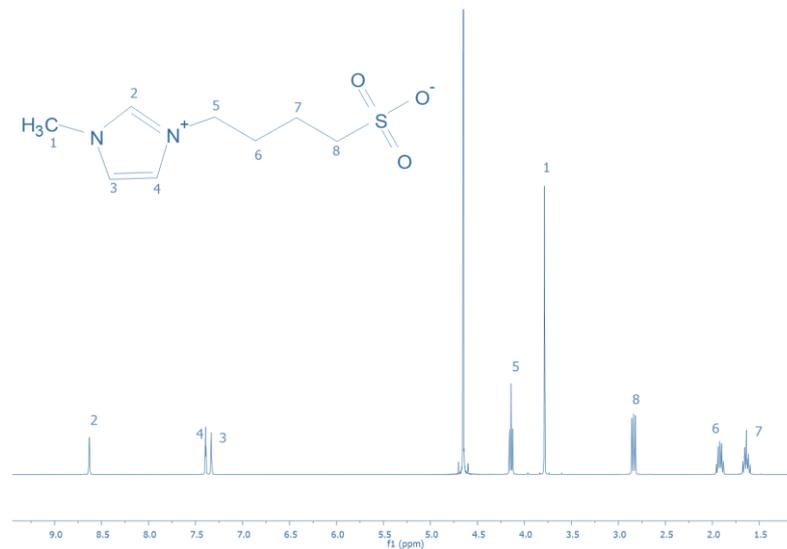
SISTEMA	% C		% H		% N		% S	
	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.
Z	44,1	40,50	6,41	7,42	12,84	12,20	14,68	9,18

Fonte: O autor (2018).

Ressonância Magnética Nuclear

A figura 8 mostra o espectro de RMN de próton (^1H) do ligante orgânico e nele podem ser observados deslocamentos, em ppm, atribuídos aos hidrogênios associados aos seguintes carbonos: descolamento próximo a 3,78 (C1), singlete, presente na extremidade da molécula (radical metil). Presentes no anel imidazólio, são identificados os deslocamentos em 8,62 (C2) e em 7,33 e 7,41, respectivamente atribuídos às posições dos carbonos C3 e C4 com sinais menores, em decorrência da presença dos átomos de nitrogênio na estrutura. Em seguida, nota-se um deslocamento próximo de 4,13 (C5) e multipletos atribuídos aos carbonos (C6), (C7) e (C8) em 1,91; 1,63 e 2,47, este último, característico dos átomos de hidrogênio ligados aos grupos ($\text{CH}_2\text{-S}$), identificado na extremidade do zwitterión (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato) (SIGMAN *et al*, 1993).

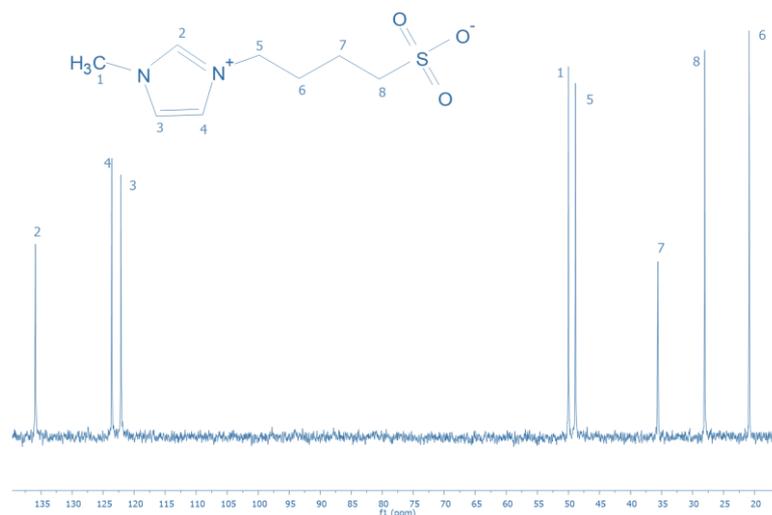
Figura 8 - Espectro de próton do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



Fonte: O autor (2018).

Na figura 9, o espectro de ¹³C do zwitterión é mostrado, onde são apontados os deslocamentos em ppm $\delta = 135,92$ para o carbono C2; 132,61 para C4; 122,13 referente ao carbono C3; 50,01 atribuído à posição do C5; 48,88 para C1; 35,61 apontado para o carbono C7; e finalmente, 28,04 e 20,87 para os carbonos C8 e C6. Os picos presentes no espectro revelam a presença dos prótons e dos carbonos presentes na molécula, inferindo que o zwitterión sintetizado apresenta elevada pureza e corrobora com os resultados dispostos na literatura (LI, 2011).

Figura 9 - Espectro de carbono do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.

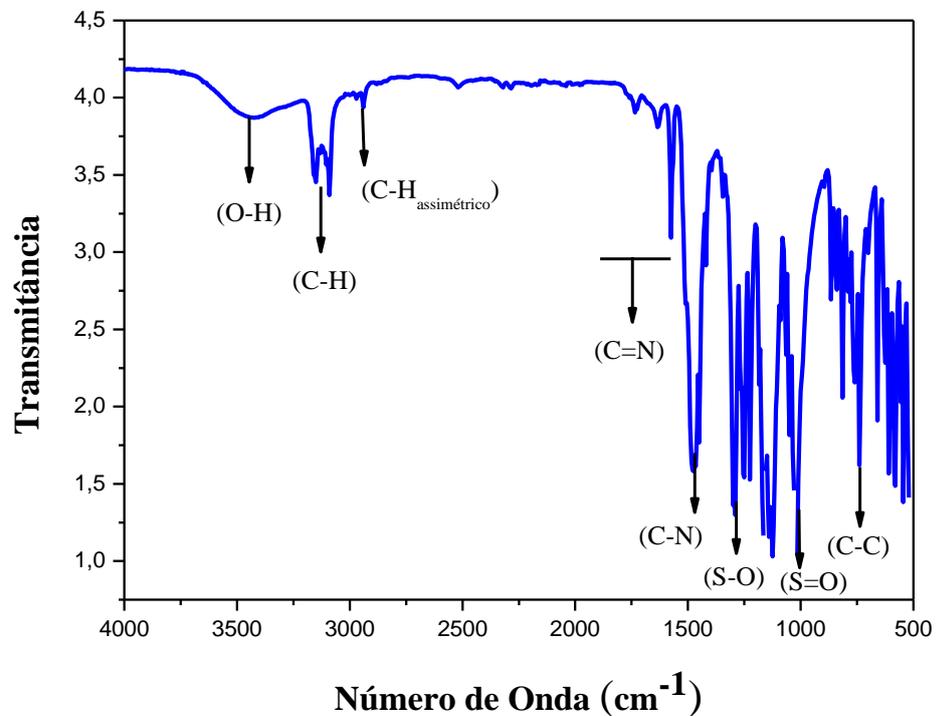


Fonte: O autor (2018).

Espectroscopia Vibracional por infravermelho (FTIR)

O espectro vibracional na região do infravermelho do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato é apresentado na figura 10. Nele, pode ser observado próximo de 3500 cm^{-1} um sinal característico correspondente ao grupo OH, dando o primeiro indicativo da capacidade hidrofílica do ligante dipolar sintetizado (RAMOS *et al*, 2015).

Figura 10 - Espectro vibracional de FTIR do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato.



Fonte: O autor (2018).

As ligações simples C-H e H-C-H, presentes no radical metil e na cadeia butílica do zwitterion foram observadas em 3152 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} , respectivamente. O primeiro, muito próximo da absorção característica ao grupo OH, que segundo Ramos *et al* (2015) este é um registro típico em espectros vibracionais de moléculas zwitteriônicas. Já em relação ao segundo sinal, estruturas com predominância de ligações de hidrogênio permitem obter sinais mais alargados e alta transmitância. É ainda percebido sinais atribuídos em 2935 cm^{-1} referente às vibrações assimétricas de ligações C-H comum em terminais metílicos (RAMOS *et al*, 2015).

Os sinais relacionados aos grupos C=C e C=N são observados na região compreendida entre 1600 a 1900 cm^{-1} atribuídas ao anel imidazólio presentes na estrutura do zwitterion e revelados no espectro vibracional, permitindo assim inferir sobre a estrutura da molécula dipolar com dados dispostos na literatura. Outra ocorrência próximo de 736 cm^{-1} pode estar atribuído às ligações simples entre os átomos de carbono (C-C), bem como suas deformações angulares ao interagirem com a radiação infravermelho.

Por último, são observados sinais em 1016 cm^{-1} referentes S=O e 1284 cm^{-1} da ligação S-O, estes presentes no terminal sultona, extremidade aniônica do ligante.

Os sinais observados como um todo, servirão como padrão para a interpretação das sessões posteriores, quando na incorporação do íon európio, sejam identificadas alterações no espectro vibracional. A tabela 4 apresenta os modos vibracionais, bem como sua região de ocorrência espectral.

Tabela 4 - Grupos vibracionais químicos ativos, observados no espectro de FTIR do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.

Grupo ativo	Região de ocorrência	Localização na molécula	Referência
OH	3500 cm^{-1}	Umidade	Zhang <i>et al</i> , 2003
C-H	3152 cm^{-1}	Metil	Hasegawa <i>et al</i> , 2007
H-C-H	1467 cm^{-1}	Metil/Butil	El Foujji <i>et al</i> , 2021
C-Hassimétrico	2935 cm^{-1}	Metil/Butil	Hasegawa <i>et al</i> , 2007
C=C	1600-1900 cm^{-1}	Anel imidazólio	Chiao <i>et al</i> , 2019
C=N	1600-1900 cm^{-1}	Anel imidazólio	Chiao <i>et al</i> , 2019
C-C	736 cm^{-1}	Butil	Chiao <i>et al</i> , 2019
S=O	1016 cm^{-1}	Sultona	Yu <i>et al</i> , 2019
S-O	1284 cm^{-1}	Sultona	Yu <i>et al</i> , 2019

Fonte: O autor (2018).

Espectroscopia por espalhamento Raman

A espectroscopia por espalhamento Raman foi realizada complementarmente à técnica de infravermelho para o zwitterion, a fim de observar grupos ativos não presentes no FTIR que pudessem aparecer na região espectral obtida por espalhamento, bem como comparar posições espectrais correspondentes em ambas às técnicas.

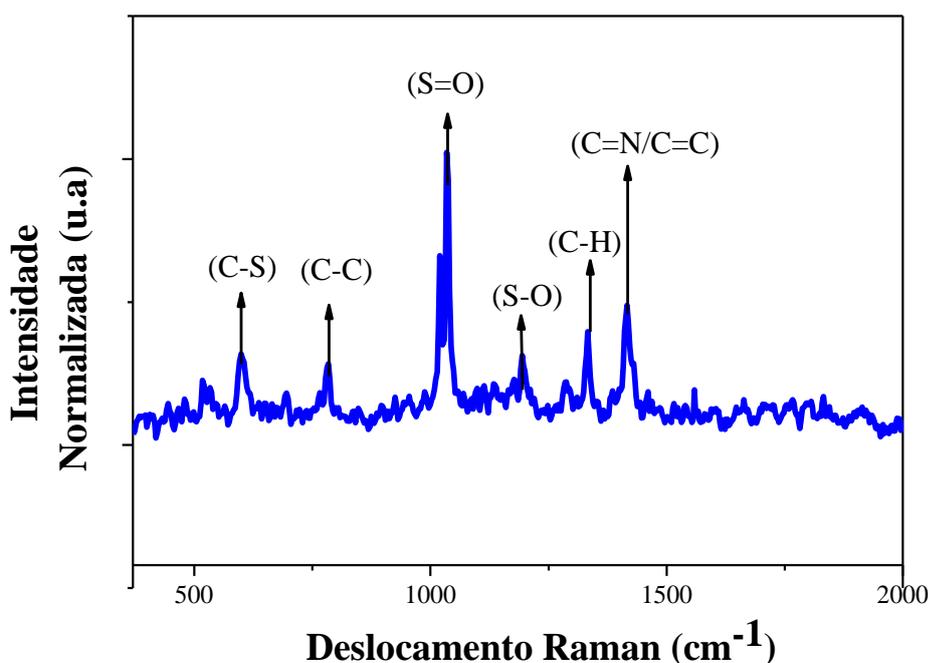
Analisando a figura 11, em aproximadamente 591 cm^{-1} foi identificado um pico atribuído a ligação C-S, não observado no espectro de infravermelho, porém em consonância

com o tipo de ligação presente na estrutura do 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato. Este fato é explicado pela capacidade de terminais heteroatômicos serem capazes de expandirem e contraírem, fazendo com que sua polarizabilidade seja perceptível apenas por espalhamento.

As demais respostas observadas no espectro já haviam sido observadas no espectro de infravermelho e apresentam-se em regiões espectrais similares nos espectros. A saber: 782 cm^{-1} relacionada às ligações simples C-C; 1036 cm^{-1} ao grupo S=O; 1313 cm^{-1} atribuído ao conjunto de ligações C-H, e por fim, em aproximadamente 1414 cm^{-1} associados aos grupos de ligações duplas presentes no anel imidazólio C=N/C=C.

As respostas presentes nas bandas do espectro de infravermelho, confirmadas com os picos do espectro, permitem inferir sobre a elucidação estrutural do composto zwitteriônico, que, quando associadas às resposta de RMN confirmam a fórmula química anteriormente exposta. Essas respostas são de fundamental importância ao passo que se deseja utilizar este material como reagente (ligante) de um novo composto e assim, comparar suas estruturas.

Figura 11 - Espectro por espalhamento Raman do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-



1-sulfonato.

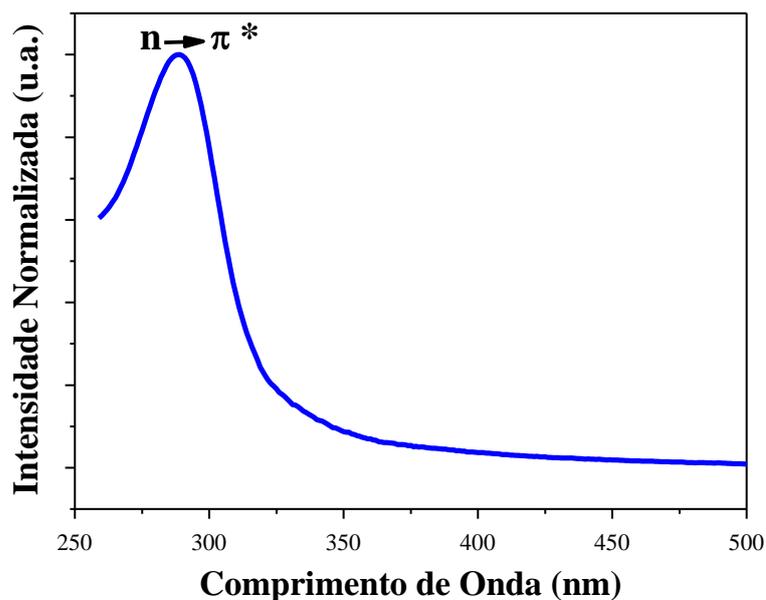
Fonte: O autor (2018).

Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

O espectro de absorção de energia, obtido na região do ultravioleta-visível do zwitterión é mostrado na figura 12. É possível identificar uma banda larga e intensa, centralizada em 288 nm, correspondente às transições π ; $n \rightarrow \pi^*$, que indica a formação de ligações secundárias de hidrogênio promovidas a partir da contribuição catiônica da molécula (anel imidazólio) (LIU *et al*, 2011), respaldado pelo valor de absorção característicos a moléculas que contém anéis imidazólio em sua estrutura (Ramos *et al*, 2018).

A literatura reporta valores de absorção na região do ultravioleta-visível para os dois reagentes que compõem o zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato. Sendo o metilimidazólio capaz de absorver na faixa de 205 nm (SUDIARTI *et al*, 2016) e o 1,4 butanosultona em aproximadamente 254 nm (GLINSKA *et al*, 2021). A absorção de energia do zwitterión sintetizado, em confronto com as absorções reportadas, indicam um perfil espectral de um novo composto (molécula dipolar), tendo seu centro de absorção deslocado para maiores comprimentos de onda.

Figura 12 - Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



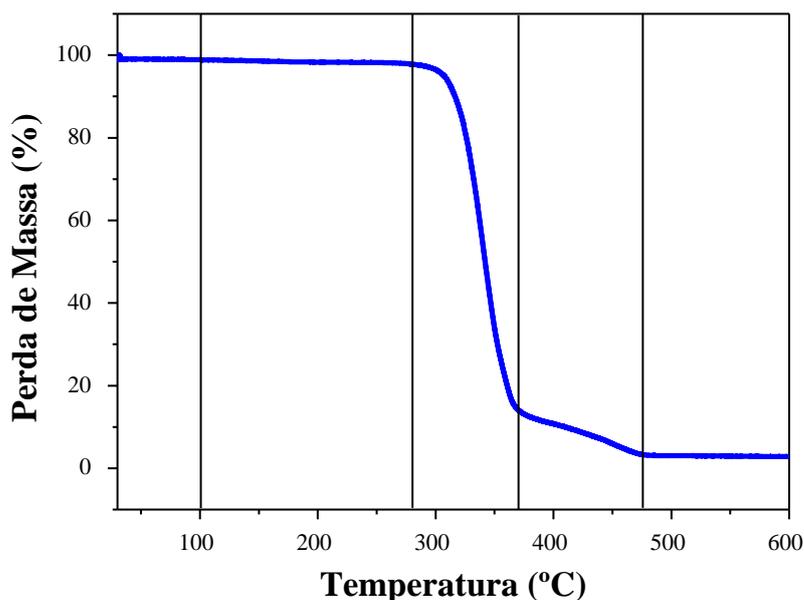
Fonte: O autor (2018).

Análise termogravimétrica

O termograma com informações referente à perda de massa do zwitterión é mostrado na figura 13 e nele é possível observar um primeiro evento ocorrido sutilmente a partir dos 100 °C, atribuído à desidratação da molécula. A perda inexpressiva de água para este sistema, correspondente a 3% da massa total, está relacionada ao armazenamento da amostra sob vácuo, restando apenas a umidade remanescente, ou ainda, absorvida na preparação da amostra.

Um segundo evento, e talvez o mais proeminente da degradação por efeito térmico, pode ser percebido em aproximadamente 279 °C, relacionado à perda da fração de massa correspondente aos componentes orgânicos (o terminal metil e as ligações da cadeia butílica). A rápida degradação em um curto intervalo de temperatura pode ser interpretada como uma sublimação dos compostos, favorecida pela baixa resistência térmica das ligações simples formadas por C-C e C-H, presentes nos grupos degradados nessa faixa. Importante salientar que, ligações duplas entre carbonos e nitrogênios podem ser rompidas nessa faixa de perda de massa, somando-se assim um decréscimo de 83% da massa total do zwitterión.

Figura 13 - Perda de massa por termogravimetria do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



Fonte: O autor (2020).

Um novo patamar de degradação por efeito da temperatura ocorre próximo de 370 °C, correspondente a 11% do composto total, possivelmente sejam contribuições em massa, do anel benzeno e das ligações S-O do terminal sultona. Os demais 3% de massa degradada restante são formações de óxidos e por tanto, impedindo que na faixa de temperatura estimada na corrida térmica, fosse possível de acompanhar a perda total do zwitterión.

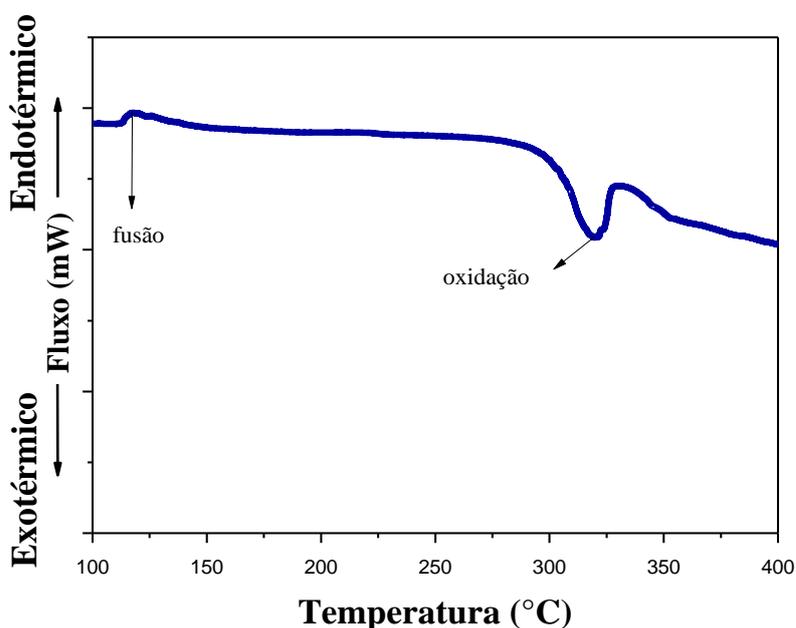
Calorimetria Diferencial por Varredura

Os eventos físico e/ou químicos ocorrentes na amostra 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato foram percebidos durante o aquecimento da amostra, em forma de desvios da linha de base, como mostra a figura 14. No termograma, são possíveis de observar dois eventos de diferentes sentidos de fluxo. O primeiro sinal, um pico pequeno em aproximadamente 118 °C, pode estar relacionado ao ponto de fusão do zwitterión, correspondente ao pico endotérmico, mesmo sendo de pequena intensidade. Outro pico, de maior intensidade, referente à liberação de calor, centrado em 319 °C e iniciado em 275 °C (onset) concorda com o início da perda de massa da fração orgânica já mencionada na análise termogravimétrica, correspondente à evaporação do zwitterión.

O ponto de fusão dos zwitteríons, assim como nos líquidos iônicos apresentam uma dificuldade de serem estimados devido ao fato destes se apresentarem em estado fundido na temperatura ambiente na sua composição mais pura possível, porém, a literatura nos fornece informações que estes apresentam pontos de fusão próximos de 100 °C. A análise replicada com o composto 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato liofilizado apresentaram sinais similares, ainda que, na presença do íon európio outros picos de absorção/liberação foram percebidos e serão discutidos nas próximas sessões.

O procedimento de cristalização do zwitterión não demonstrou estabilidade, nem pelo método de solução em acetonitrila, como reportado por Ramos (2018); nem pelo método de resfriamento, nem tão pouco por aquecimento (método utilizado para obter os cristais luminescentes). A configuração molecular contendo uma estrutura benzeno dificulta o empacotamento destas moléculas e conseqüentemente sua cristalização.

Figura 14 - Curva de fluxo de calor do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato.



Fonte: O autor (2020).

Espectroscopia de Fotoluminescência

A figura 15 apresenta os espectro de fotoluminescência (excitação e emissão) do zwitterión (linha vermelha) e do composto GdZ (linha azul).

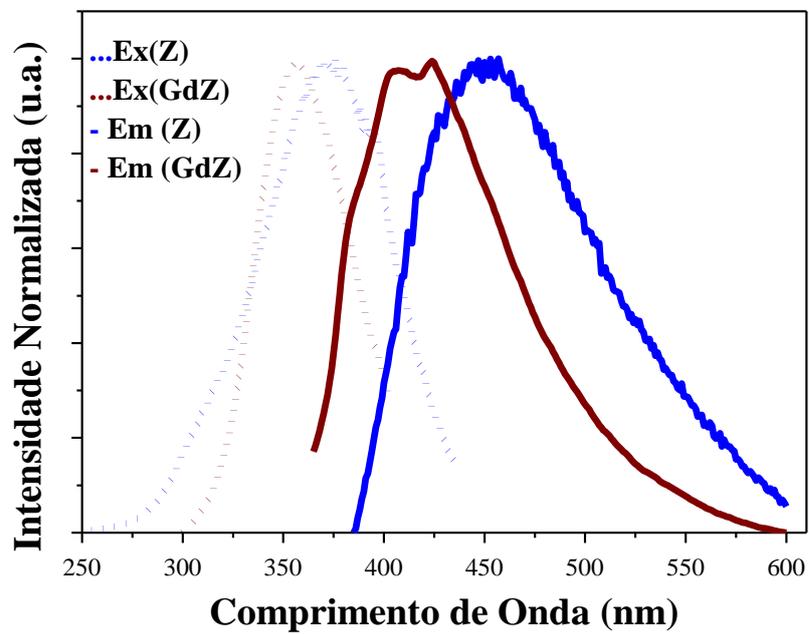
Analisando o perfil espectral do zwitterión, é possível notar uma banda centrada em 372 nm na curva de excitação, e de 357 nm para o sistema contendo o íon Gd^{3+} , correlacionadas com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante, devido a parte orgânica da molécula, onde a representação energética do primeiro estado excitado do íon Gd^{3+} (referente à transição ${}^6P_{7/2}$) é superior àquelas apresentadas pela maioria dos ligantes orgânicos, na ordem de 32200 cm^{-1} (BUNZLIE FIGUET, 2005).

O espectro de emissão do zwitterión apresenta uma banda centrada em aproximadamente 450 nm, banda esta, responsável pela emissão de cor na região espectral azul do sistema gelificado. Já o perfil espectral de emissão para o composto GdZ, apresentou banda centrada em 416 nm.

É importante observar, primeiramente o deslocamento promovido quando na presença do íon Ln^{3+} , apontando para uma coordenação por parte do Zwitterión sobre o íon metálico. É

ainda interessante ressaltar que, em ambos os eventos de emissão, há apenas um único comprimento de onda associado à sua banda característica, ocorrência típica de compostos contendo cátions imidazólio (PAUL, MANDAL E SAMANTA, 2005), sugerindo para além da coordenação, a preservação da estrutura catiônica do ligante, dando os primeiros indícios de possível coordenação pela parte aniônica do zwitterión.

Figura 15 - Espectro de fotoluminescência para a excitação ($\lambda_{em}=420$ nm) e emissão ($\lambda_{ex}=356$ nm) do composto GdZ.



Fonte: O autor (2020).

suas propriedades e aplicações que, por conseguinte, a inserção destes elementos em uso industrial, que até então era limitado, e hoje, são incorporados em materiais supercondutores (GABANI *et al*, 2020); catalisadores (HOU *et al*, 2020); componentes de cores (YU *et al*, 2019); optoeletrônica (RÖDER *et al*, 2020), etc.

3.2 Estrutura Eletrônica dos íons lantanídeos e luminescência do Eu^{3+}

Os lantanídeos, como mencionado anteriormente, fazem parte do grupo terras raras e são conhecidos por formarem parte do período 6 da tabela periódica. Seu nome é atribuído ao elemento que inicia a série, o lantânio, que embora não apresente nenhum elétron no orbital 4f, os elementos subsequentes os apresentam parcialmente ou totalmente preenchidos (BENELLI E GATTESCHI, 2015).

Os elétrons presentes nos orbitais 4f são os de maior energia e, os orbitais deste subnível vão recebendo elétrons à medida em que o número atômico cresce dentro da série. Se estes apresentam orbitais $5s^2$ e $5p^6$ mais externos e o orbital desocupado, o orbital $4f^n$ terá seus elétrons protegidos pela vizinhança química promovendo assim o que se conhece por efeito de blindagem (LAYFIELD E MURUGESU, 2015), permitindo que, com o aumento da carga nuclear efetiva os raios atômicos e iônicos diminuam, promovendo uma contração lantanídica (KAGAN, 2002).

Os espectros de absorção e emissão dos íons Ln^{3+} apresentam bandas estreitas, comparadas à linhas. Tais bandas “finas” são atribuídas às transições f-f destes íons e assemelham-se a espectros atômicos, fazendo com que as propriedades eletrônicas e magnéticas dos íons lantanídeos sofram pouca interferência por parte do ambiente químico (HUANG, 2010). Contudo, as interações intra-atômicas e da simetria a qual o íon Ln^{3+} se encontra estão intimamente ligadas à intensidade das transições presentes na configuração $4f^n$ (BLASSE E GRABMAIER, 2012).

As energias dos níveis fundamentais e excitados podem ser aproximadamente quantificadas com base nas informações dos espectros que contém íons Ln^{3+} . Tais informações são importantes para explicação da elevada emissão de luz que os lantanídeos e seus compostos apresentam (ZHANG *et al*, 2006).

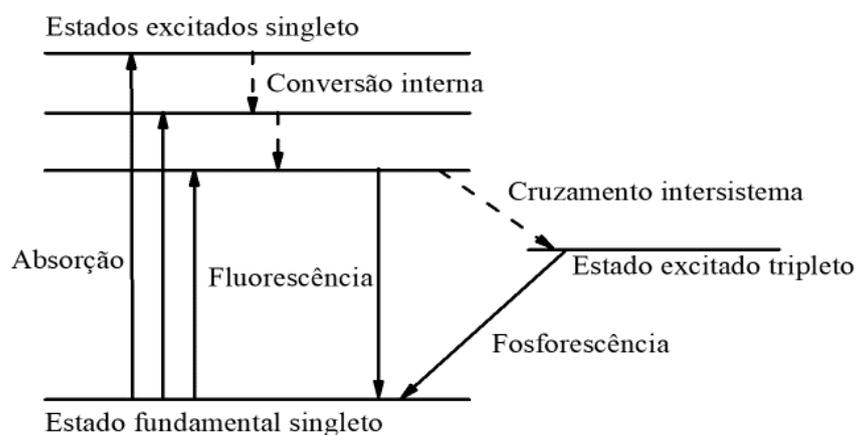
Excitando um íon lantanídeo através de radiação eletromagnética, a interação mais relevante é justificada pelo Hamiltoniano do campo central (H_0) que fornece energia capaz de

originar outras interações, como é o caso da repulsão coulombiana e o acoplamento spin-órbita, onde a última é tão inexpressiva nos íons Ln^{3+} que só pode ser percebida após a combinação dos números quânticos l e s para formar outros novos números quânticos: L (momento angular orbital total) e S (momento de spin total) que juntos dão origem ao momento angular total, J , permitindo que as regras de seleção (estados eletrônicos de mesma paridade não podem ocorrer pelo mecanismo de dipolo elétrico) seja relaxadas e enfim, complementando a representação dos níveis energéticos $^{2S+1}L_J$ (KAPLYANSKII E MCFARLANE, 2012).

A luminescência foi definida como sendo qualquer fenômeno luminoso ocasionada pela diferença de energia entre estados quânticos de emissões e o estado fundamental (GAMEIRO, 2002). Este fenômeno pode ocorrer por diferentes meios de excitação. Aqui será tratado a forma de luminescência gerada através da radiação eletromagnética que, perante a excitação de fótons ultravioleta e promovendo a fluorescência (não envolve mudança de spin) e a fosforescência (há mudança de spin) (WEY *et al*, 2019).

O fenômeno luminoso descrito é uma propriedade que pode ser exibido por quase todos os lantanídeos, excetuando-se aqueles em que não há atuação das transições f-f, ou seja: lantânio ($4f^0$) e lutécio ($4f^{14}$) (ATKINS, 2010). A absorção da radiação eletromagnética e seus decaimentos em forma de fóton aos estados fundamental pode ser representado teoricamente pelo diagrama de Jablonski na figura 17.

Figura 17 - Esquemática da absorção de energia e possíveis decaimentos ao estado fundamental pelo diagrama de Jablonski.



Fonte: O autor (2018).

O európio é o íon com maior número de publicações dentro da série dos lantanídeos devido a fácil interpretação de seus espectros que permitem fazer atribuição da simetria do Eu^{3+} baseado na presença ou ausência de cada uma das transições presentes nos espectros (KHATTAB *et al*, 2020). Dentro da série lantanídica, é o que apresenta maior afinidade eletrônica devido a sua configuração $4f^6$, permitindo que este íon apresente cenários de transferência de carga do ligante para o európio em baixas energias, ocorrendo principalmente na região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético (ROSELL E YAGHI, 2004). O íon em questão forma complexos de elevado caráter iônico com ligantes de natureza orgânica. Essa combinação apresenta espectros com linhas estreitas após a excitação através do ligante, correspondente ao perfil de transições $4f-4f$ do Eu^{3+} , resultando na elevada luminescência na região espectral vermelha (DE SÁ *et al*, 2004).

Para o Eu^{3+} , o principal estado emissor é o $^5\text{D}_0$ que decaem nos estados $^7\text{F}_J$, em que J pode variar de 0 a 6. A forte emissão no vermelho do espectro visível, onde a transição mais intensa percebida é $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (hipersensível ao ambiente químico). São ainda percebidas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, com intensidades baixas e há aquelas que aparecem com pouca frequência: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

A respeito da simetria com a qual se encontra o íon Eu^{3+} , o conhecimento da não degenerescência dos níveis $^5\text{D}_0$ (emissor) e $^7\text{F}_0$ (fundamental) permite dizer que haverá somente um pico referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e desta forma, o európio está emitindo em um único sítio. Assimetrias em torno desta transição será um indicativo que o íon esteja emitindo em mais de um ambiente (LIMA; MALTA; ALVES Jr, 2005).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, regida por mecanismo de dipolo elétrico, geralmente apresenta maior intensidade com menor simetria em torno do íon európio. Há ainda uma correlação das intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para estimar a simetria do íon Eu^{3+} , dada por $R02 = (I_{0 \rightarrow 2}) / (I_{0 \rightarrow 1})$. Assim, quanto maior for o valor de R02, mais baixa será a simetria em torno do európio (ALEXANDER *et al*, 2019).

De maneira análoga, a polarizabilidade do ambiente no qual se encontra o Eu^{3+} pode ser estimado considerando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em função da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, descrita pela expressão $R04 = (I_{0 \rightarrow 4}) / (I_{0 \rightarrow 1})$ (LIMA; MALTA; ALVES Jr, 2005).

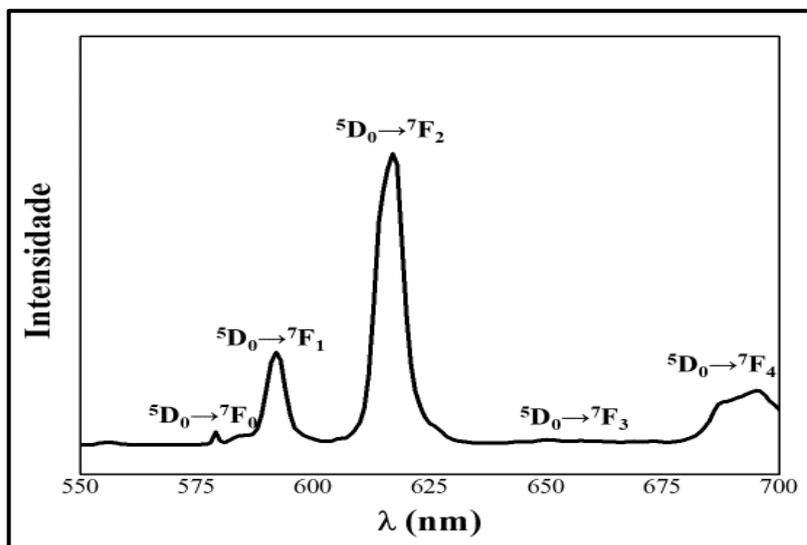
3.3 Aspectos gerais sobre o íon Eu^{3+} e interpretação de seus espectros

O elemento európio ($Z=63$), componente do grupo terra rara, pode se apresentar com números de oxidação bi (2+) e trivalente (3+). Entretanto, quando na forma 2+, o európio pode sofrer uma oxidação em busca de estabilidade e passar para o estado trivalente (Eu^{3+}), tendo sua configuração eletrônica similar àquela apresentada pelo xenônio ($4f^6$), possibilitando que haja 3003 possibilidades diferentes de acomodar os elétrons nas 6 camadas dispostas e agrupados em termos, representados pelo momento angular de spin total S , e pelo momento angular orbital L (GUANGHUAN *et al.*, 2010).

A quebra da degenerescência para esse tipo de configuração ocorre em função da atuação de perturbações como a repulsão coulombiana e o acoplamento spin-órbita (COTTON, 2006). Entre os elétrons, a repulsão coulombiana é mais representativa que a interação spin-órbita, além de ser responsável pelos acoplamentos dos momentos de spin e momentos angulares orbital, promovendo a obtenção dos termos eletrônicos do tipo: ^{2S+1}L , dando origem ao momento angular total J e, conseqüentemente, aos níveis $^{2S+1}L_J$ (BINNEMANS, 2015). Para a multiplicidade de spin segue ocorre uma nomenclatura para $2S + 1 = 1$ (singleto), 2 (dubleto), 3 (tripleto), 4 (quarteto), 5 (quinteto), 6 (sexteto), 7 (septeto) que, aplicado ao estado fundamental do íon Eu^{3+} seria representado por 7F . Já L assume valores de $-L$ até $+L$ e deve ser representado pelas seguintes letras maiúsculas do alfabeto correspondente ao valor de L : $S = 0$, $P = 1$, $D = 2$, $F = 3$, $G = 4$, $H = 5$, $I = 6$, $K = 7$. Os possíveis valores para J variam em: $|L+S|$, $|L+S-1|$, ..., 0, ..., $|L-S+1|$, $|L-S|$, para o Eu^{3+} esse valor varia de 0 a 6. Aplicado ao primeiro estado excitado do íon em questão, tem-se o termo $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (BÜNZILI, 2015).

Esses termos são importantes na representação dos sinais espectrais característicos de cada um dos íons lantanídeos (ZHANHENG, 2011). O íon Eu^{3+} é imensamente conhecido na literatura por sua intensa luminescência na região do vermelho (BINNEMANS, 2015). A figura 18 apresenta um espectro de emissão comum a compostos contendo európio e nele é possível identificar as transições características atribuídas a tal íon correlacionando intensidade do sinal observado pelo comprimento de onda na região visível do espectro eletromagnético.

Figura 18 - Espectro de emissão com transições características de composto contendo európio e líquido iônico carboxilato, excitado em 395nm.



Fonte: O autor (2019).

É bastante comum que as transições presentes nos espectros de luminescência sejam representadas com o estado excitado de mais alta energia do lado esquerdo e o de mais baixa energia do lado direito separado por uma seta. Deste modo, um exemplo para o espectro de emissão a representação será ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e para o espectro de excitação, um exemplo de representação pode ser visto na transição ${}^7F_4 \rightarrow {}^5D_0$ (BINNEMANS, 2015).

Iniciando os estudos acerca das transições eletrônicas para compostos contendo európio, a primeira delas observada no espectro de emissão é a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, reduzida a conversações informais apenas com transição 0-0. Apesar de ser proibida pelas regras de seleção, é comum observá-la como uma banda de baixa intensidade e sua presença infere que o íon Eu^{3+} está ocupando apenas um ambiente pertencente a um dos grupos pontuais de simetria: C_{nv} , C_n ou C_s . E pelo fato dos níveis energéticos 5D_0 e 7F_0 serem não degenerados, a transição 0-0 apresenta utilidade para determinar a existência de sítios não observados em uma matriz cristalina, ou ainda, para informar sobre a possibilidade de haver várias espécies do Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015). Entretanto, o número de bandas associadas à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não indicará a existência de sítios distintos em torno do európio, uma vez que no espectro de emissão podem ser observadas transições que possuem simetrias diferentes daquelas mencionadas anteriormente (TANNER, 2013).

Diferentemente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, a próxima ocorrência espectral (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é apenas permitida através do mecanismo de dipolo magnético e com isso, pode-se dizer que a intensidade atribuída a essa transição é praticamente independente do ambiente que coordena o

íon Eu^{3+} . Uma outra observação relevante é que, a transição em questão pode servir como indicativo de diferentes sítios não equivalentes, a depender do número de linhas relacionadas a ela no espectro. Porém, a interpretação que estima a presença de múltiplos sítios através da transição 0-1 devem ser considerada caso a transição 0-0 não seja observada no espectro.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, permitidas pelas regras de seleção, tem sua intensidade fortemente dependente dos ligantes utilizados no preparo dos compostos e, também da simetria em torno do íon Eu^{3+} , fazendo com que esta seja conhecida como hipersensível ao ambiente químico. Esta é a principal transição responsável pela luminosidade vermelha dos compostos contendo európio e, vale ressaltar que é comum a intensidade dessa transição seja utilizada como parâmetro para estimar a assimetria do sítio no qual se encontra o íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015).

Proibida pela teoria de Judd-Ofelt, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ é observada com frequência nos espectros de emissão com intensidades muito baixa. Porém, com a mistura de estados que apresentam diferentes momentos angulares totais (J), provocada pela significativa perturbação do campo cristalino, essa transição pode ter sua intensidade elevada (BÜNZILI, 2015).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ é permitida segundo as regras de seleção, porém, sua ocorrência é percebida numa região do espectro de baixa sensibilidade perante as fotomultiplicadoras que operam em conjunto aos fluorímetros. E por fim, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ que raramente são observadas e discutidas por terem seus comprimentos de ondas fora da região espectral de trabalho da maioria dos equipamentos que prestam esse tipo de medida (BINNEMANS, 2015).

3.4 Transferência de energia: Teorias e contextualização ao íons lantanídeos

A designação “transferência de energia” é empregada para descrever uma transposição de excitação eletrônica de uma dada espécie química, em função de sua absorvidade energética, para uma outra espécie ou simplesmente entre grupos de uma mesma molécula (BERLMAN, 2012).

Baseado na ressonância dipolar elétrica das espécies doadoras e receptoras, Perrin propôs o primeiro modelo de transferência de energia. Neste ele estima através da mecânica clássica as distâncias da transferência energética, chegando a cálculos exagerados de tal distância por considerar que as espécies envolvidas apresentam frequências de oscilação iguais

(PERRIN, 1927; DIAS JÚNIOR E NOVO, 2014). No entanto, a partir desta teoria é que foi possível justificar que, na transferência de energia intermolecular há a predominância de dois processos: radiativo e não radiativo.

O repasse de energia pelo processo radiativo consiste na coexistência das etapas de emissão por parte das espécies doadora e absorção por parte das espécies receptoras. A ocorrência deste processo é dada principalmente pela sobreposição entre os espectros de emissão do componente que transfere energia e o espectro de absorção da espécie receptora. Caso o componente que irá receber a energia transferida apresente baixa capacidade de absorver energia na região de incidência, a espécie doadora atuará como conversor da radiação e a emissão será não direcional (NOOMNARM E CLEGG, 2009).

Os parâmetros que caracterizam os decaimentos radiativos dos íons lantanídeos trivalentes são: o rendimento quântico (Q) – calculado pelo quociente entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos – e o tempo de vida do estado emissor (τ), que corresponde ao tempo necessário para o decaimento do estado emissor ao seu nível fundamental (BINNEMANS, 2015).

Já a transferência de energia não radiativa é entendida como uma só etapa simultânea da relaxação do doador e excitação do receptor, onde a presença do último influencia tanto no rendimento de emissão do primeiro, quanto no tempo de vida de ambos (BÜNZILI, 2015).

A probabilidade da transferência de energia ocorrer como um todo é determinada pela relação entre os tempos de vida, relacionados à excitação do doador e relaxação da energia do receptor ao seu estado fundamental (ERNESTO E SIGOLI, 2010). De modo que, se a espécie que transfere energia apresenta baixo tempo de vida de fluorescência e uma baixa taxa do repasse de energia singlete excitado-triplete, a probabilidade desta espécie doadora apresentar fluorescência é muito maior, inclusive do que transferir energia para uma espécie receptora (LAKOWICK, 2013).

Toda questão conceitual desenvolvida por Perrin foi muito válida à época de sua apresentação. Tanto que, suas interpretações são até os dias atuais utilizadas para fins didáticos. Porém, na busca pelo aperfeiçoamento da teoria, Förster elaborou uma nova proposta teórica baseada nas ideias de Perrin, considerando as distâncias limites para transferências de energia explicadas pela mecânica quântica, lançando mão de grandezas espectroscópicas como a absorção e o tempo de vida no estado excitado, aplicados em espécies capazes de promover uma condição ressonante nos dipolos do conjunto doador-receptor (FÖRSTER, 1948).

O modelo de Förster, associado apenas a interação entre dipolos, foi posteriormente estendido por Dexter que, além de estender os estudos à troca de multipolos, propôs uma correlação da transferência de energia com as reações de oxirredução (transferência de elétrons). Ou seja, a taxa de transferência eletrônica dependente da capacidade das espécies levarem a igualdade de energia dos elétrons transferidos (DEXTER, 1953).

As teorias propostas por Förster e Dexter foram adaptadas e posteriormente aplicadas a compostos formados por ligantes e íons lantanídeos. A primeira publicação sobre transferência de energia a partir de ligantes orgânicos para íons lantanídeos ocorreu em 1942 por Weissman que observou que os complexos contendo o íon Eu^{3+} apresentavam emissões mais intensas quando estes eram excitados na transição dos ligantes (BINNEMANS, 2015).

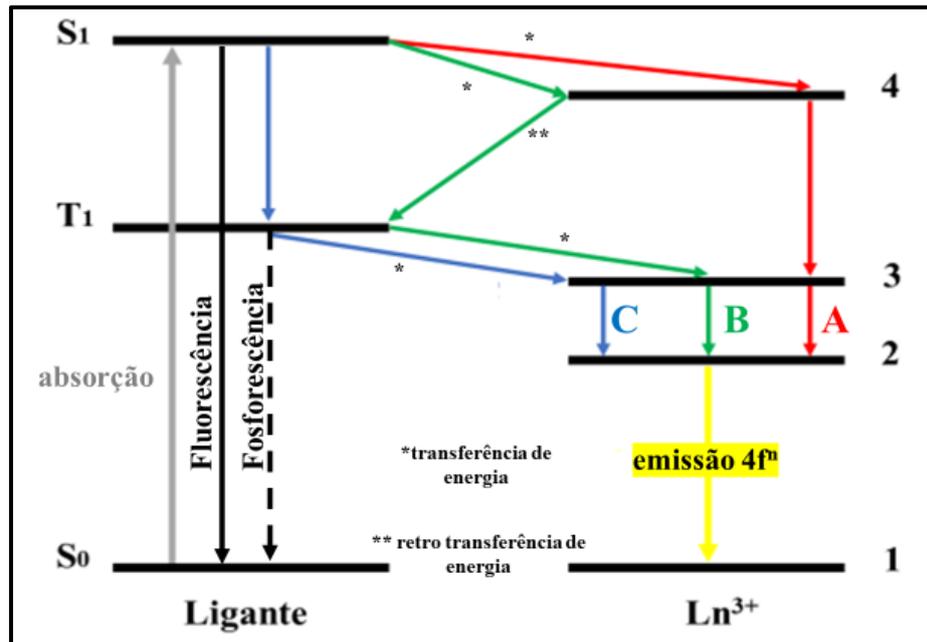
Os lantanídeos apresentam baixas absorvidades molares, por isso, há pouca eficiência na luminescência quando a excitação é feita diretamente no íon (BÜNZILI, 2015). Uma forma de contornar esse problema é através do uso de moléculas ligadas aos lantanídeos (ligantes), por possuírem bandas de absorção largas e de maiores intensidades, além possibilitarem o repasse da energia absorvida para o íon lantanídeo. Deste modo, a capacidade de absorver luz pelos íons lantanídeos, antes limitada em consequência das transições proibidas f-f passa a ser acentuada (BINNEMANS, 2015).

Ocorre que, as transições f-f, segundo a regra de Laporte, são proibidas por paridade inibindo a ocorrência intra-4f através do mecanismo de dipolo elétrico. Porém, estando o íon na presença de um campo ligante sem centro de simetria, há uma relaxação da regra, fazendo com que a paridade anteriormente mencionada não seja mais bem definida e as transições passam a ser parcialmente permitidas por um mecanismo conhecido como dipolo elétrico forçado (LIS *et al*, 2002).

Além das transições intraconfiguracionais, há também a ocorrência de mais dois tipos em que ambas são permitidas pela regra de Laporte e em consequência disso, apresentam espectros de absorção e emissão com intensidades maiores e bandas mais largas que aquelas oriundas das transições intra-4f. são elas: transições interconfiguracionais e transição por transferência de carga. Porém, a primeira ocorre na região do ultravioleta-vácuo e não chegam a desempenhar papel relevante na luminescência dos Ln^{3+} , enquanto a segunda só é importante para alguns íons da série dos lantanídeos (BÜNZILI, 2015).

Numa representação teórica, a luminescência como fenômeno que envolve absorções e emissões de pacotes energéticos (da molécula ligante para o íon lantanídeo, por exemplo) pode ser observada no diagrama de Jablonski na figura 19.

Figura 19 - Diagrama de Jablonski para representação dos mecanismos de transferência de energia metal-ligante.



Fonte: O autor (2020).

O mecanismo A apresenta a transferência de energia não-radiativa do estado excitado singleto do ligante (S_1) para um outro estado excitado do íon Ln^{3+} de maior energia (4), seguido de um decaimento não radiativo até o estado excitado 2 com energia inferior, para que em seguida ocorra o decaimento radiativo, finalizado no estado fundamental do Ln^{3+} (BÜNZILI, 2015).

O mecanismo B mostra a transferência energética iniciada no estado excitado S_1 do ligante, ocorrendo em seguida um retro transferência da energia a partir do estado excitado 4 do íon Ln^{3+} para o estado tripleto de menor energia do ligante (T_1) e sequencialmente, repassa a energia para os estados excitados 3 e 2 do íon Ln^{3+} , que decai radiativamente para o estado fundamental deste (BÜNZILI, 2015).

Por último, o mecanismo C ilustra a ocorrência do decaimento não-radiativo do estado excitado singleto (S_1) do ligante para o seu estado excitado tripleto (T_1) de menor energia, promovendo um cruzamento intersistemas. Em seguida, a transferência de energia para os

estados excitados do íon Ln^{3+} c e b, onde este decai até seu nível fundamental (BINNEMANS, 2015). Na prática, há mais predominância deste mecanismo em compostos contendo o íon Eu^{3+} (BÜNZILI, 2015).

A eficiência da transferência supracitada vai depender da natureza do ligante que está coordenando o íon metálico central, de modo que os ligantes orgânicos têm se mostrado eficazes na sensibilização da luminescência, graças às suas absorvidades molares (BINNEMANS, 2015).

Os mecanismos de transferência de energia apresentados no diagrama de Jablonski podem também atuar como canais de supressão da fotoluminescência com a dissipação da energia que fora absorvida pelo Ln^{3+} através de um caminho não-radiativo, geralmente em decorrência da presença de ligantes com baixas energias de ionização (COTTON, 2006).

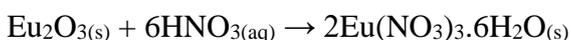
Estudos envolvendo novas matrizes poliméricas com a finalidade de estudar parâmetros de luminescência dos íons lantanídeos são frequentemente descritos adotando o íon európio como centro fotoemissor, devido à fácil interpretação dos seus espectros e à vasta fonte de informação disposta na literatura (DONG *et al*; QIAO *et al*, 2017).

3.5 Síntese do nitrato de európio trivalente

Foram misturados em um béquer de 100 mL, 2 g de óxido de európio, 10 mL de água destilada e ácido nítrico em quantidade suficiente para que a solução mudasse completamente sua coloração, passando de branca para translúcida, sob agitação magnética à uma temperatura de 150 °C. Durante todo o processo de obtenção é necessária a verificação do pH da mistura até que esta apresente valor entre 5 e 6.

Quando finalmente a solução estabilizou no pH indicado, o líquido ainda presente no béquer foi propositalmente solidificado e macerado e pequenos grãos, para facilitar a pesagem em proporções estipuladas na sessão seguinte.

A equação de obtenção dos nitratos de európio está representada na reação abaixo:



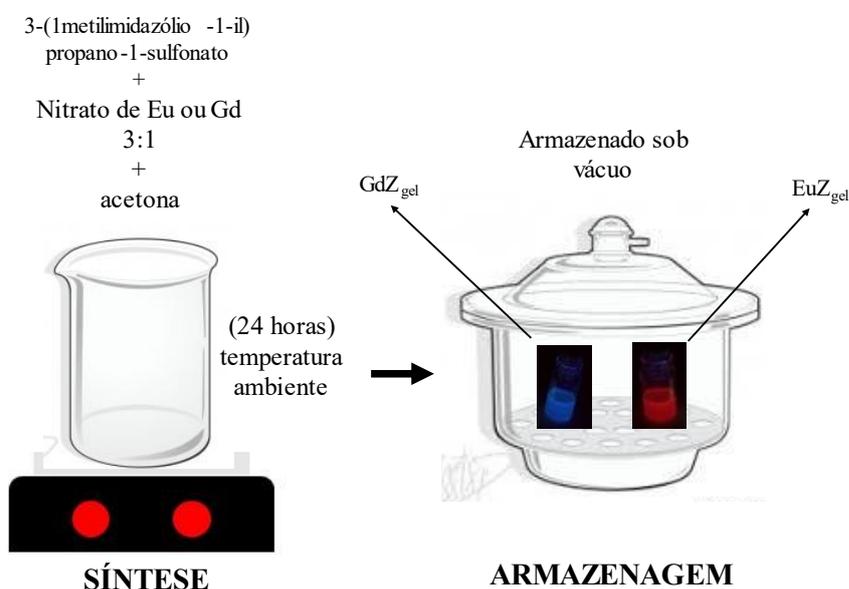
O sal de európio obtido foi reservado em vidro de penicilina e armazenado em recipiente livre de umidade, para posterior utilização na obtenção dos complexos.

3.6 Obtenção do Sistema Európio-Zwitterión (Gel)

Esta etapa descreve a obtenção dos complexo à base de íons európio através da mistura do sal obtido na etapa anterior e o Zwitterión (Z) (3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato), numa proporção de 3 mmol do Z para 1 mmol do nitrato de európio, diluídos em 4 mL de acetona, sob agitação magnética por um período de 24 horas à temperatura ambiente. Após o tempo de agitação, sistema supracitado foi obtido numa consistência de gelatinosa e coloração transparente, armazenado em *ependorf* e mantido sob vácuo, esquematizado na figura 20.

É importante salientar a síntese de um sistema em mesmas proporções e condições, composto por gadolínio e zwitterión (GdZ_{gel}), com a finalidade e estudar o efeito do zwitterión na complexação com íon lantanídeo.

Figura 20 - Representação do processo de síntese e armazenamento dos sistemas gelatinosos.



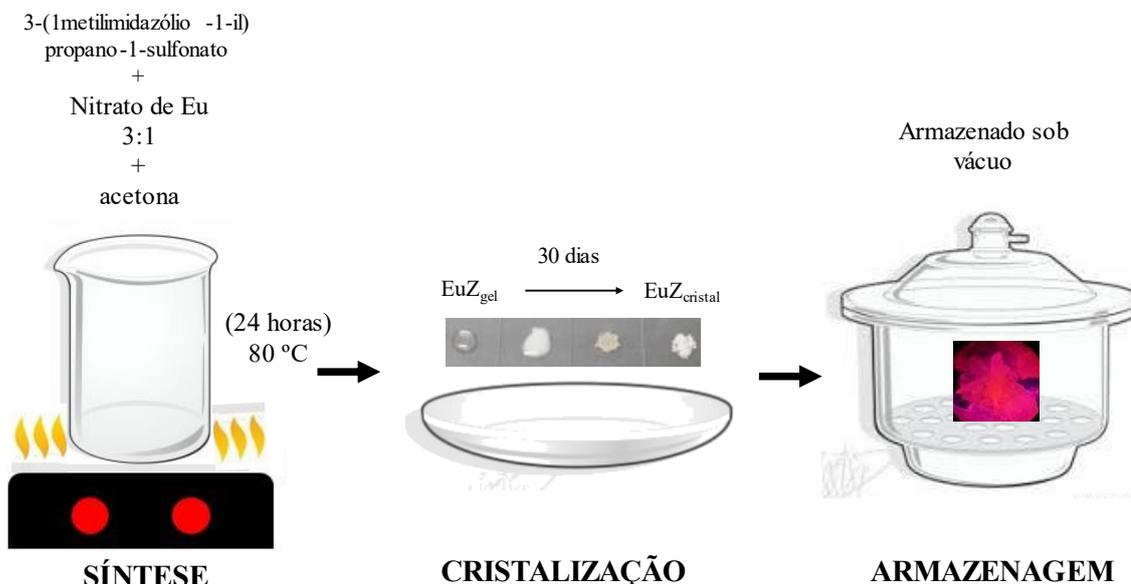
Fonte: O autor (2020).

3.7 Obtenção do Sistema Európio-Zwitterión (Cristal)

A etapa de obtenção do composto $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ segue a rota de síntese semelhante àquela descrita para a síntese do sistema EuZ_{gel} . Para isso, foram misturados $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o Zwitterión (Z): (3-(1metilimidazólio-1-il) propano-1-sulfonato), numa proporção de 3 mmol do Z para 1 mmol do nitrato, diluídos em 4 mL de acetona, sob agitação magnética sob aquecimento à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de 12 horas. Em seguida, o sistema foi armazenado em vidro relógio e acompanhado seu processo de nucleação e crescimento dos cristais por um período de 30 dias (tempo para que toda a solução cristalizasse), ilustrado na figura 21.

Assim como na etapa de obtenção do sistema EuZ_{gel} , o uso do solvente volátil (acetona) na obtenção do sistema a ser cristalizado, permite que o produto obtido seja o mais próximo possível das concentrações dos reagentes, não necessitando de uma etapa subsequente de purificação ou lavagem destes materiais luminescentes.

Figura 21 - Representação do processo de síntese; etapa de cristalização e armazenamento do sistema cristalino.



Fonte: O autor (2020).

3.8 Técnicas de Caracterização

As técnicas empregadas para a caracterização dos complexos buscaram revelar informações químicas e estruturais, térmicas e fotofísicas.

Análise elementar: Foi realizada a análise elementar dos elementos C, N, H e S (experimental e teórico) dos sistemas desenvolvidos, na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Ressonância magnética nuclear: Foi realizada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em equipamento VARIAN modelo Unity Plus 300 e 400 MHz, utilizando água deuterada como solvente, realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os resultados de ambas as análises foram tratados utilizando software Origin, versão 9.

Espectroscopia por infravermelho: A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), foram investigados os modos vibracionais presentes nos compostos na região compreendida entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Foi utilizado um equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Espalhamento Raman: Complementarmente às análises de FTIR, foram realizadas espectroscopia por espalhamento Raman, para melhor elucidação das vibrações moleculares presentes no composto.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível: A Espectroscopia na região do Ultravioleta visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos num equipamento da marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452^a. Foi analisada na faixa espectral de 200-800 nm, à 25 °C, com tempo de integração para a medida dos espectros de 1 s e resolução de 2 nm. As amostras foram dissolvidas em metanol, numa concentração de 10 mg/mL.

Análise termogravimétrica: Através da Análise Termogravimétrica (TGA) foi feito o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura. Promovido um aumento térmico de 30 a 900 °C, a uma taxa de 5 °C/min, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min, acondicionando aproximadamente 20 mg da amostra em cadinho de alumina, sendo realizada em equipamento Shimadzu, modelo TGA-60/60H, em ar sintético,

com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C, na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os dados foram ratados no software Origin, versão 9.

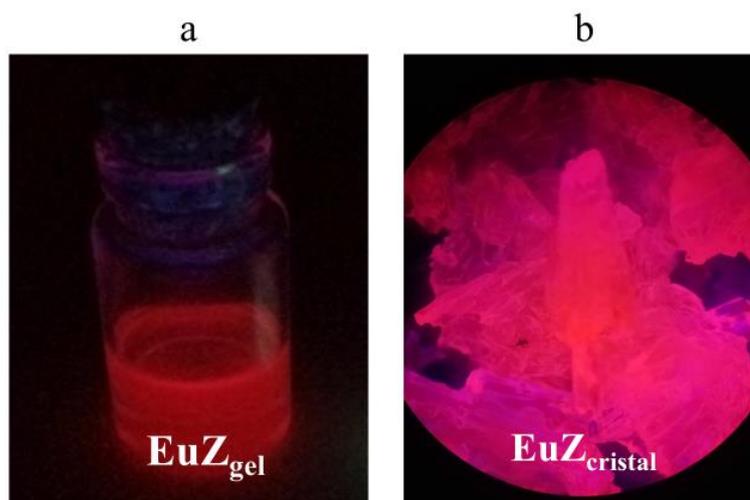
Microscopia eletrônica de varredura: As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico com filamento de tungstênio da Shimadzu SS550, com tensão de aceleração de 15KV, sonda 3.0 e distância de trabalho de 17 a 31 nm.

Fotoluminescência: Foi realizada a Espectroscopia de Fotoluminescência dos complexos na forma de fluido viscoso em equipamento Fluorolog Horiba jobin Yvon Spectrometer de excitação dupla e emissão única, acoplada a uma fotomultiplicadora Hamatsu, com fonte de excitação através de lâmpada de Xenônio de 450 W. As fendas utilizadas foram de 3 nm para a excitação e 1 nm para a emissão.

3.9 Resultados e Discussão

Foram obtidos sistemas luminescentes em diferentes fases (vide figura 22) e mesma composição molecular. Solúveis em: água, etanol e acetona; estáveis à temperatura ambiente e com elevada luminescência sob radiação ultravioleta.

Figura 22 - Sistemas luminescentes em consistência gelatinosa (a) e cristalina (b – por microscopia ótica com aumento de 50 vezes).



Fonte: O autor (2020).

Análise elementar

A composição elementar do sistema EuZ nas formas gel e cristalina são apresentadas na tabela 5. Analisando os teores de C, H, N e S é possível observar que após o processo de síntese, independente da fase obtida, os teores dos elementos básicos que compõem os produtos são praticamente os mesmos. Com isso, percebe-se que a proporção adotada para a complexação do zwitterión ao európio é eficiente e que, para ambos os sistemas é sugerida a fórmula mínima do tipo: $2(N_2C_4H_4).3(SO_3).(NEu).9H_2O$.

Tabela 5 - Composição elementar, teórica e experimental, dos complexos luminescentes

EuZ_{gel} e EuZ_{cristal}.

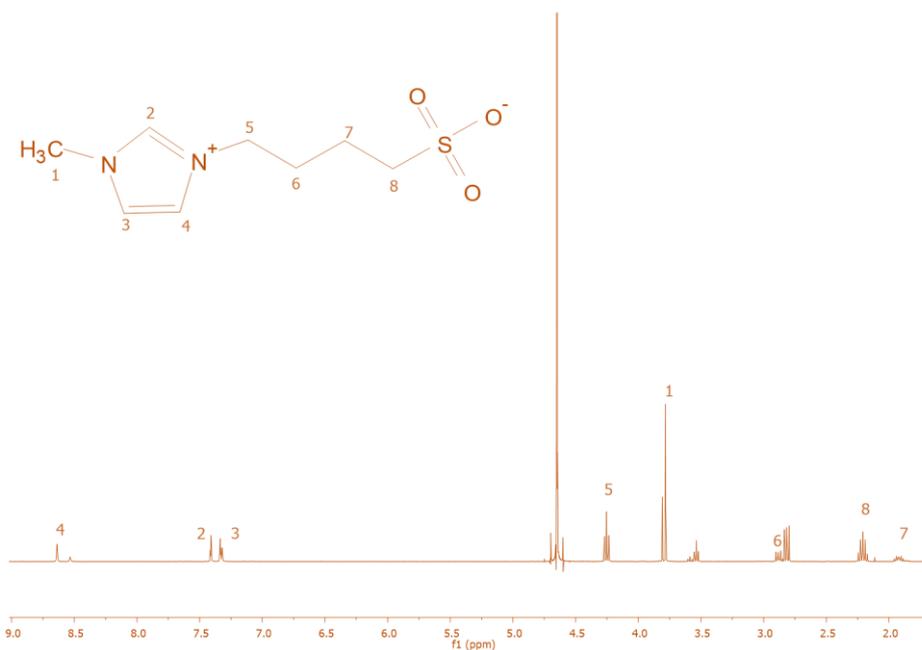
SISTEMA	% C		% H		% N		% S	
	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.	Teór.	Exper.
EuZ_{gel}	44,10	40,53	9,10	9,12	12,82	22,24	22,07	14,8
EuZ_{cristal}	44,10	41,01	9,10	8,95	12,82	22,24	21,87	14,02

Fonte: O autor (2020).

Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de próton (1H) do sistema EuZgel é mostrado na figura 23. É possível observar deslocamentos em ppm $\delta = 3,78$ atribuído ao carbono que compõe o radical metila da molécula do ligante. Percebendo os deslocamentos associados aos carbonos presentes no anel imidazólio, têm-se: 7,41 (C2); ao carbono C3 é verificado um deslocamento de 7,34 e ao carbono C4 = 8,64. Estes sinais percebidos em baixas intensidades, devido a presença dos átomos de nitrogênio compondo a estrutura do anel, sendo este um forte indicativo da preservação da estrutura do ligante na coordenação ao íon Eu^{3+} (PEPEL e KÖCKERLING, 2011).

Em continuidade aos deslocamento percebidos em torno dos carbonos presentes na cadeia butílica da molécula, são identificados sinais em 4,25 (C5); 2,21 (C6); 1,90 (C7) e 2,80 (C8), em tais respostas encontram-se em consonância com os sinais identificados no espectro de próton do ligante (apresentado no capítulo 2).

Figura 23 - Espectro de próton para o sistema luminescente EuZ_{gel}

Fonte: O autor (2020).

Espectroscopia Vibracional por Infravermelho (FTIR).

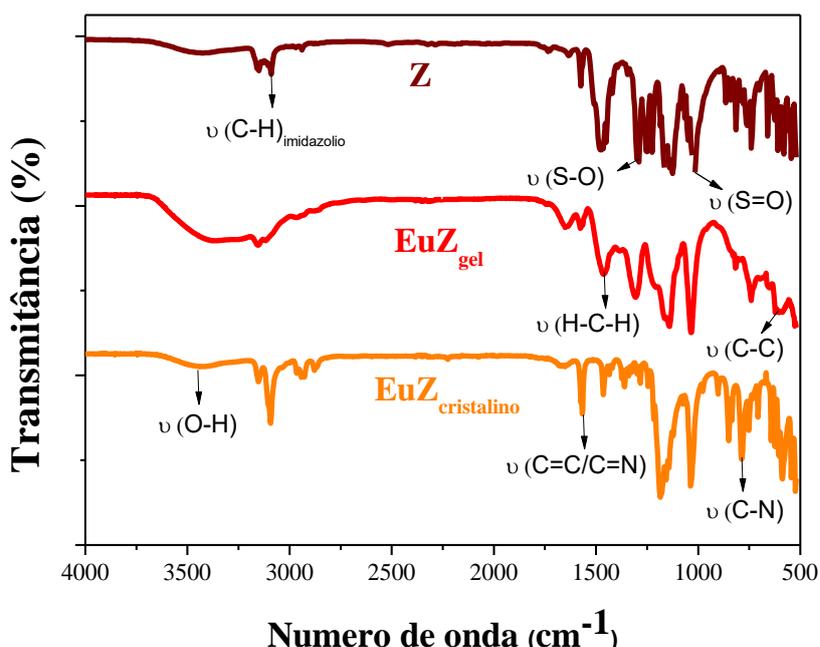
Através da espectroscopia de infravermelho, a estrutura química dos compostos EuZ_{gel} e EuZ_{cristal} também foram investigadas comparativamente ao espectro vibracional do ligante Z, apresentados na figura 24. Os espectros para o composto EuZ_{gel} (em vermelho) revelam um sinal em 3500 cm⁻¹ correspondente ao alongamento das ligações O-H, o que não ocorre nos perfis do composto Z e EuZ_{cristal} (linha laranja). Esse comportamento deve estar relacionado ao elevado grau de umidade presente na estrutura gelatinosa do EuZ_{gel}, o que não deve ocorrer nos compostos no estado sólido (ZHOU *et al*, 2015).

Os sinais referentes aos grupos C-C (597 cm⁻¹) e C-N (776 cm⁻¹) permaneceram inalterados para todos os compostos, sugerindo um isomorfismo da cadeia butílica e sua interação com o nitrogênio presente no anel imidazólico. Em trabalhos anteriores, observou-se que a preservação de estruturas orgânicas elucidadas por sinais infravermelhos significa o isomorfismo estrutural em que o grupo está presente nos compostos de coordenação (RAMOS, *et al*, 2015).

Por outro lado, as ligações C-H e H-C-H também foram observadas para todos os compostos em 3087 cm⁻¹ e 1467 cm⁻¹, respectivamente. Ambos os grupos apresentaram

variações relevantes ao observar os picos de Z e EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. Sabe-se que estruturas com predominância de ligações de hidrogênio permitem obter sinais mais intensos no espectro FTIR e isso pode ser observado através da banda centrada em 1467 cm^{-1} para Z e EuZ_{gel} . Além disso, são observados sinais em 1009 cm^{-1} e 1294 cm^{-1} referentes ao alongamento S=O e S-O, respectivamente. Essas bandas mostram um alargamento significativo de EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e deslocamento em relação a Z, especialmente para a ligação S-O. Assim, é possível acreditar que o grupo S-O seja o sítio coordenador responsável pela ligação entre o composto Z e o Eu^{3+} (CABAÇO *et al.*, 2011).

Figura 24 - Espectro vibracional de FTIR do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.



Fonte: O autor (2020).

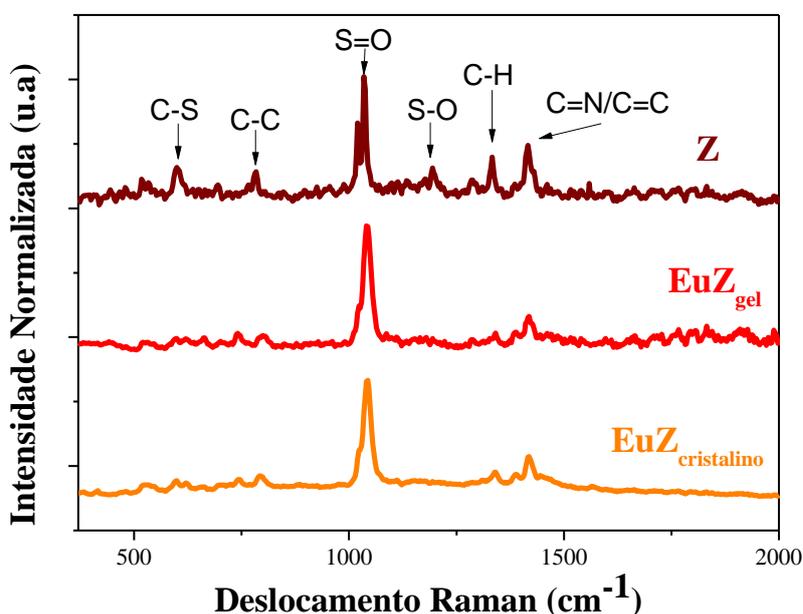
Espectroscopia por espalhamento Raman.

O espectro obtido através do espalhamento Raman, mostrado na figura 25, identificou picos condizentes com àqueles apresentados no espectro de FTIR para grupos vibracionais presentes tanto no zwitterion quanto nos sistemas sintetizados com o íon Eu^{3+} (EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$), em que é possível observar espectros aparentemente semelhantes ao ponto central do pico.

No primeiro pico, percebido em torno de 599 cm^{-1} , característico ao estiramento das ligações simples C-S é verificado um decréscimo em relação aos espectros do ligante Z, apontando para possíveis perturbações no ambiente de ligação contendo enxofre (FUJII *et al*, 2006). O segundo pico, em 794 cm^{-1} é atribuído às ligações C-C do anel imidazólio, sendo este pico também de baixa intensidade e sugerindo a interação do anel imidazólio com o íon európio.

O sinal em 1033 cm^{-1} , pico relacionado às vibrações assimétricas do terminal sulfona (S=O), apresentou elevada intensidade, preservado nos espectros dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e justificada por considerar a proximidade das ligações S=O e S-O, presentes no mesmo terminal da estrutura molecular do ligante, sendo que a ligação S-O, apresenta uma redução em sua intensidade e tal evento reforça a possibilidade de ser esta a ligação que promove a complexação do zwitterión ao európio, em ambas as ocasiões de síntese dos materiais luminescentes (CABAÇO *et al*, 2011).

Figura 25 - Espectro por espalhamento Raman do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.



Fonte: O autor (2020).

Em 1341 cm^{-1} , um pico observado para o zwitterión e de intensidade consideravelmente diminuída nos demais espectros, pode estar relacionado às ligações C-H e sua presença no espectro Raman é um indicativo da interação desta ligação, próxima ao terminal de coordenação metal-ligante (RAMOS *et al*, 2015).

Finalmente, as ligações C=N e C=C, observadas em 1417 cm^{-1} também são observados nos espectros de EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. As respostas obtidas pela técnica de espalhamento Raman apontam para uma preservação na estrutura do zwitteríon, bem como a interação deste ao íon Eu^{3+} .

Abaixo, a tabela 6 organiza os picos de espalhamento Raman referente ao ligante Z e os complexos EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, bem como suas respectivas atribuições aos grupos químicos.

Tabela 6 - Grupos químicos ativos, observados no espectro de espalhamento Raman do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.

Z	EuZ_{gel}	$\text{EuZ}_{\text{cristal}}$	Grupo funcional	Referência
591 cm^{-1}	594 cm^{-1}	596 cm^{-1}	C-S	FUJII <i>et al</i> , 2006
782 cm^{-1}	799 cm^{-1}	794 cm^{-1}	C-C	FUJII <i>et al</i> , 2006
1036 cm^{-1}	1033 cm^{-1}	1039 cm^{-1}	S=O	CABAÇO <i>et al</i> , 2011
1141 cm^{-1}	-	-	S-O	CABAÇO <i>et al</i> , 2011
1333 cm^{-1}	1341 cm^{-1}	1338 cm^{-1}	C-H	RAMOS <i>et al</i> , 2015
1414 cm^{-1}	1417 cm^{-1}	1420 cm^{-1}	C=N/C=C	RAMOS <i>et al</i> , 2015

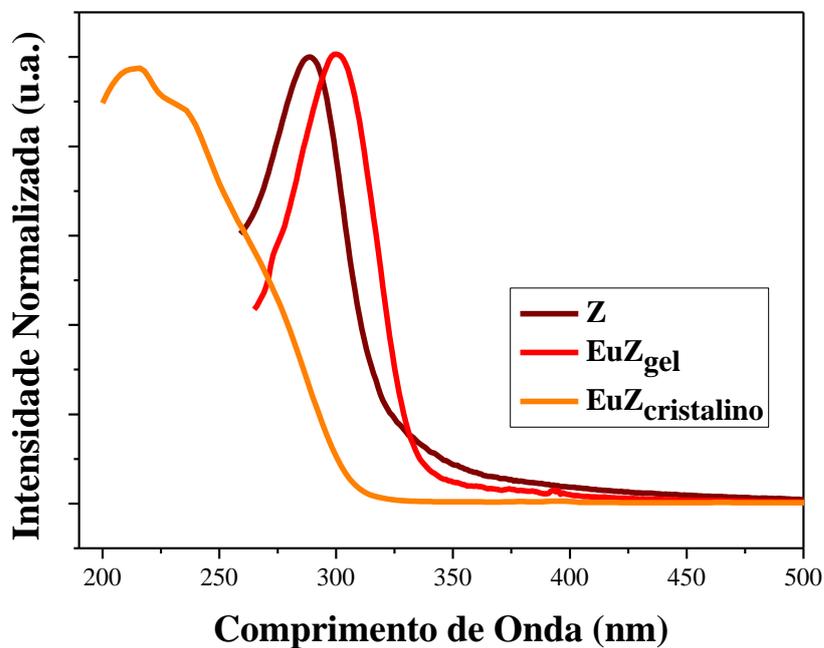
Fonte: O autor (2020).

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A figura 26 mostra o espectros de absorção na região do ultravioleta-visível para os sistemas luminescentes: EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. Observando o sistema EuZ_{gel} , é percebida uma banda similar à do ligante, centrada em 301 nm, ou seja, deslocada para comprimentos de onda superiores, sugerindo assim a coordenação do zwitteríon ao íon európio (GUILLET, *et al.*, 2004).

O espectro obtido para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, ao contrário do mostrado pelo composto na forma gelificada, apresentou um deslocamento para menores comprimentos de onda (banda centrada em 214 nm) em relação à banda do ligante (banda centrada em 288 nm). Tal ocorrência, segundo Ferreira (2018) é devido à estrutura sólida ordenada, aumentando o *band gap*, quando comparado às estruturas líquidas ou em solução, além da diminuição do choque molecular em arranjos cristalinos, que possibilitam maiores absorções da energia incidente e proporcionalmente, elevadas emissões desta energia (LIU *et al*, 2011).

Figura 26 - Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristalino}}$.



Fonte: O autor (2020).

Análise Termogravimétrica

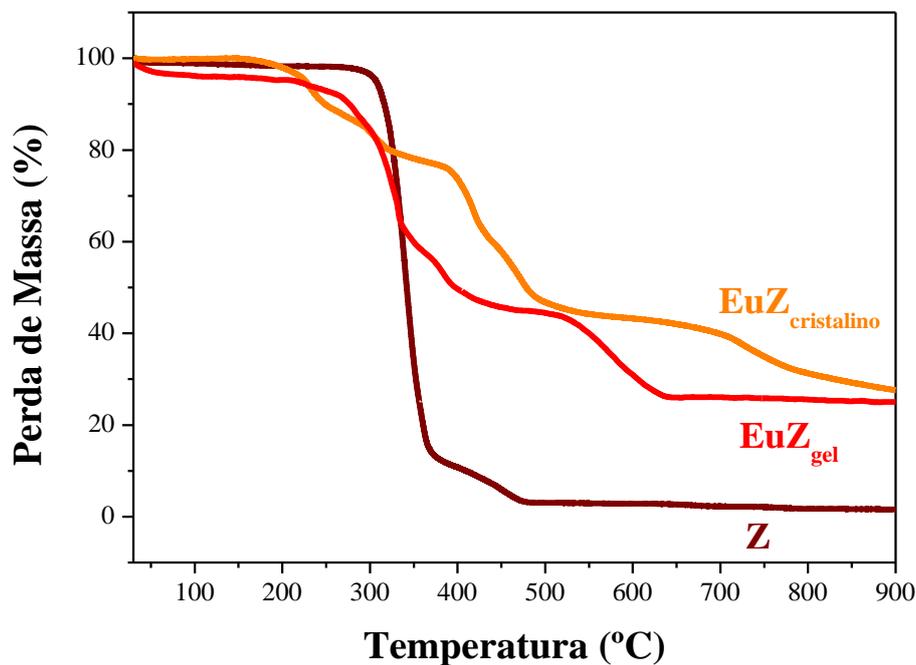
A análise termogravimétrica foi realizada para averiguação das perdas de massa dos compostos luminescentes nas fases gel e cristalina, comparadas com as temperaturas de degradação do zwitterión. O termograma é mostrado na figura 27.

Dada a complexação do zwitterión ao íon európio, foi possível observar variações no comportamento térmico quando se avalia a perda de massa do sistema EuZ_{gel} . O primeiro evento observado está relacionado à perda da umidade em torno de 100 °C, absorvida na etapa de síntese. Diferentemente do ocorrido com a perda de massa do zwitterión, os grupos metil e a cadeia butílica degradam em faixas de temperaturas distintas (215 e 350 °C, respectivamente), que de maneira geral é inferido sobre um aumento da resistência térmica do complexo na fase gel em relação à perda de massa do zwitterión (RAMOS *et al*, 2015). É importante salientar que, a perda de massa atribuída ao anel imidazólio do sistema EuZ_{gel} passou a acontecer por volta de 470 °C, estimulando a acreditar na complexação do zwitterión ao európio, bem como no aumento da estabilidade térmica promovido pela presença do íon lantanídeo.

De maneira análoga ao ocorrido com o sistema EuZ_{gel} , o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ inicia seu quadro de degradação com a perda da umidade, ocorrido em aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguidos da perda do radical metil e cadeia butílica em 249 e $372\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Em $432\text{ }^{\circ}\text{C}$ é observado um evento atribuído à quebra das ligações intermoleculares do sistema cristalino (FERREIRA, 2018), e mais adiante, em torno de $617\text{ }^{\circ}\text{C}$, o rompimento das ligações do anel imidazólio.

Deste modo, é possível inferir sobre a análise termogravimétrica que, as diferenças na disposição estrutural com a qual se encontram os sistemas gel e cristalino promovem diferentes comportamentos térmicos e que, estruturas arranjadas de forma organizada ($\text{EuZ}_{\text{cristal}}$) apresentam, geralmente, elevada resistência térmica quando comparadas às estruturas tridimensionalmente desorganizadas.

Figura 27 - Perda de massa por termogravimetria do zwitterion 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.



Fonte: O autor (2020).

Complementarmente ao termograma, é apresentado na tabela 7 as faixas de degradação e suas respectivas proporções, ocorridas no ligante Z e dos sistemas luminescentes, gel e cristal contendo o íon Eu^{3+} .

Tabela 7 - Perda de massa e fração residual observadas na termogravimetria do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sulfonato e dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.

Sistema	Desidratação	Metil	Butil	Imidazólio	Sultona	Resíduo
Z	25-100 (°C)	100-270 (°C)		279-370 (°C)		370 (°C)
Fração de perda	3 %	83 %		11 %		3 %
EuZ_{gel}	25-100 (°C)	100-650 (°C)				650 (°C)
Fração de perda	4 %	72 %				24 %
EuZ_{cristal}	25-100 (°C)	100-900 (°C)				900 (°C)
Fração de perda	2 %	69 %				29 %

Fonte: O autor (2020).

Calorimetria Diferencial por Varredura

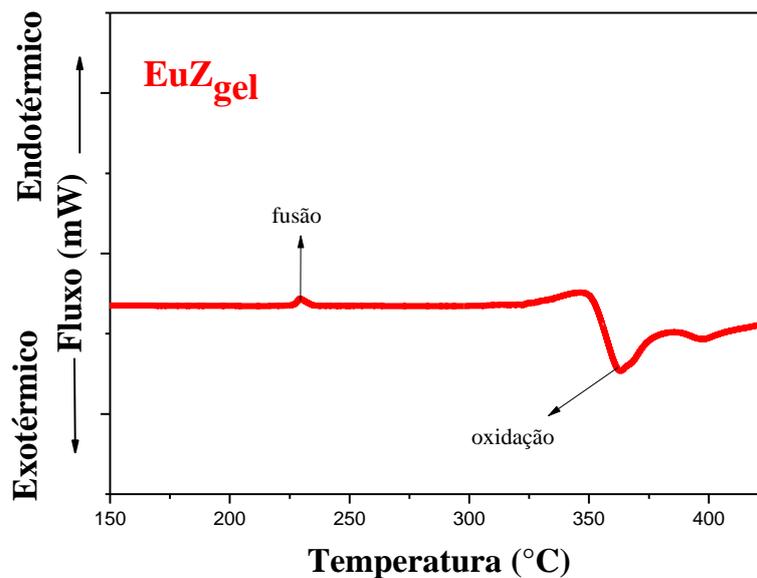
A análise térmica por calorimetria diferencial foi de grande importância na elucidação do polimorfismo apresentado pelos sistemas contendo zwitteríon e o íon európio, através dos picos apresentados, resultados de inflexões de uma linha de base imaginária, demonstrando respostas compreendidas pela absorção de calor (picos endotérmicos: eventos marcados para cima no termograma) e pela liberação de calor (picos exotérmicos: eventos marcados para baixo) (ALKAN *et al*, 2009).

Averiguando o sistema EuZ_{gel} na figura 28 é possível observar um aumento da temperatura de fusão do sistema luminescente viscoso, quando comparado à curva do ligante (Capítulo 2), que neste caso, ocorre em aproximadamente 229 °C. Levando em consideração a presença do íon metálico, centrado na estrutura do novo composto obtido, a energia proveniente para a quebra das ligações intramoleculares apresenta-se superior àquela envolvida para fundir os sistemas zwitteriônicos imidazólio, sem que, para tanto, sejam perceptíveis patamares individuais da mudança de fase na perda ou aumento da viscosidade. Podendo apenas inferir sobre a estabilidade térmica anteriormente mencionada pela análise termogravimétrica.

De maneira semelhante, é observado um pico exotérmico de calor, que provavelmente esteja relacionado à oxidação da matéria orgânica que compõe o ligante. Este evento anteriormente observado na molécula zwitteriônica isolado apontava para valores aproximados

a 320 °C, passando agora, após a coordenação desta molécula ao íon Eu^{3+} a assumir valores em torno de 362 °C. Tais valores tornam a argumentas a estabilidade térmica do sistema EuZ_{gel} quando comparado ao sistema que não contém o íon lantanídeo (RAMOS *et al*, 2015).

Figura 28 - Eventos térmicos observado por Calorimetria Diferencial para o sistema EuZ_{gel} .



Fonte: O autor (2020).

A resposta de DSC para o sistema $\text{EuZ}_{\text{crystal}}$, mostrada na figura 28, apresenta em maior grau de detalhes as possíveis transformações de fases envolvidas no processo de cristalização do composto.

Primeiramente é importante salientar que, o mecanismo de cristalização envolvido no processo ao qual o sistema EuZ_{gel} alcança uma estrutura organizada tridimensionalmente é térmico. Porém, diferentemente do que se poderia imaginar acerca do simples arrefecimento progressivo do supracitado sistema para se conseguir sua solidificação, as interações Coulombianas são dificultadas pela presença do anel imidazólio presente na estrutura do zwitterión.

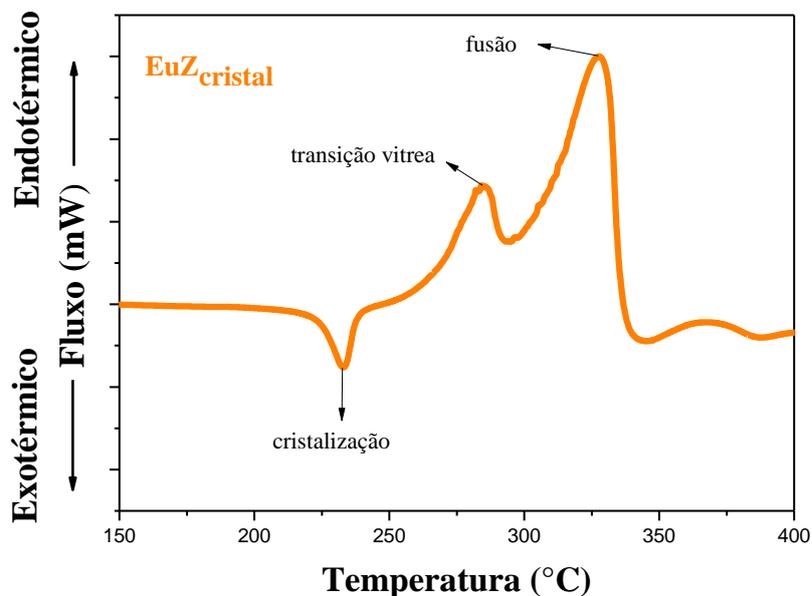
A energia de ativação envolvida para permitir tal ocorrência, se dá então pelo aquecimento a uma determinada faixa de temperatura, onde as ligações presentes no anel imidazólio possam ser rompidas ou não (YOSHIZAWA-FUJITA *et al*, 2011). Fatos

semelhantes ocorrem ao se observar estruturas que apresentam anéis aromáticos em suas estruturas, a exemplo das resinas epoxídicas que apresentam capacidade de solidificar-se (cura) através de um ciclo de elevação térmica (LIN *et al*, 2011).

Analisando a figura 29, é observado um pico endotérmico em aproximadamente 327 °C relacionado à fusão do material cristalino. Ao percorrer o termograma para baixas temperaturas, é possível observar um outro pico, relacionado à perda da mobilidade das cadeias orgânicas, em que se acredita ocorrer um alargamento das ligações simples de carbono e acomodamento do anel imidazólio em moléculas adjacentes, favorecendo às interações Coulombianas anteriormente dificultadas no sistema EuZ_{gel} e conseqüentemente favorecendo a cristalização deste.

Tal argumento pode ser endossado ao analisar o termograma e perceber um pico exotérmico em aproximadamente 232 °C e a não ocorrência de eventos subsequentes em temperaturas inferiores a esta.

Figura 29 - Eventos térmicos e mudança de fase observados por Calorimetria Diferencial para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.

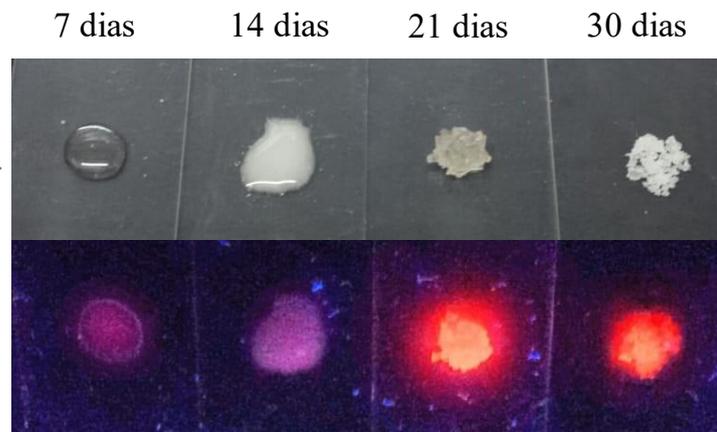


Fonte: O autor (2020).

Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 30 apresenta as etapas de transformação do sistema EuZ_{gel} sob efeito da temperatura descrita anteriormente, em função do tempo, até obter o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, em aproximadamente 30 dias. Nela, é possível fazer uma análise visual progressivamente das fases intermediárias ao gel e cristal, onde em aproximadamente 7 dias ocorre a nucleação cristalina e com o passar de mais uma semana (14 dias) já se pode enxergar o crescimento dos cristais. É possível notar também um aumento progressivo da intensidade de luz vermelha sob radiação ultravioleta a medida que o processo de cristalização avança.

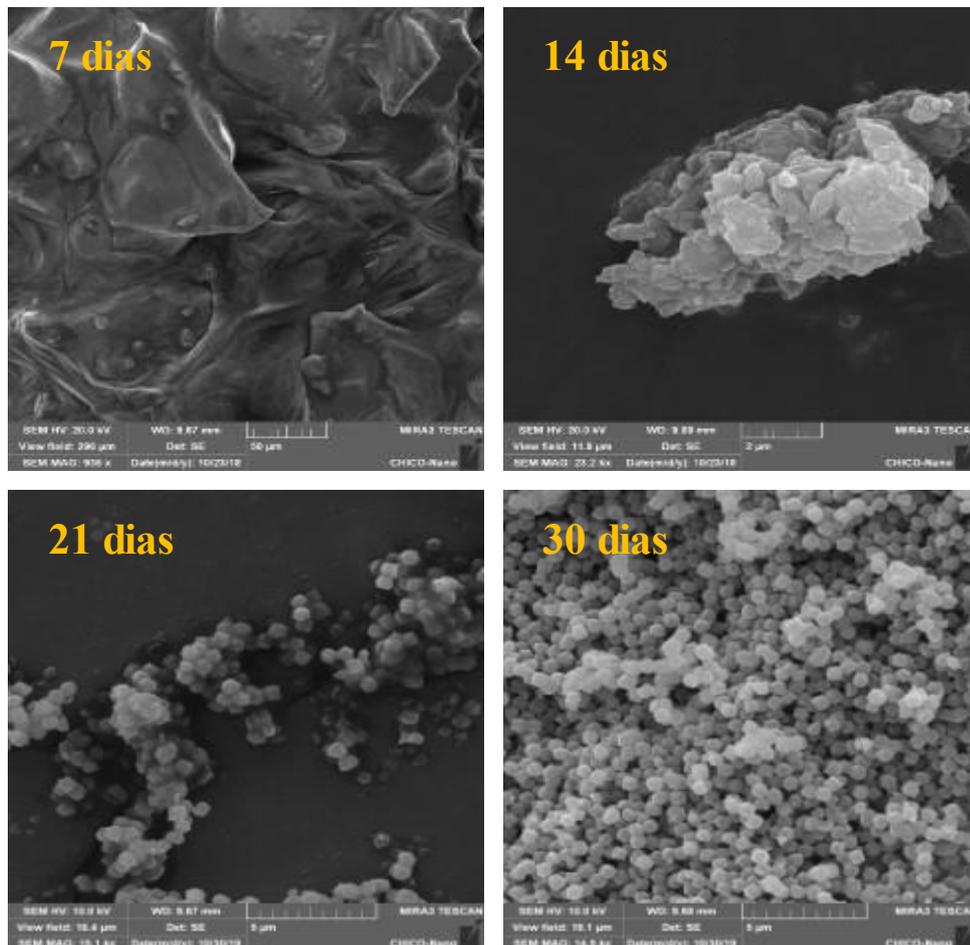
Figura 30 - Etapas de transformação de fase $\text{EuZ}_{\text{gel}} \rightarrow \text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e emissão de luz, em função do tempo, monitorado semanalmente por um período de 30 dias.



Fonte: O autor (2020).

A morfologia dos materiais e sua cristalização progressiva em diferentes tempos de reação de 7, 14, 21 e 30 dias para obter o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ também foram analisadas usando microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado na figura 31. Imagens do material sintetizado em 7 dias revelam a formação de superfície desregular. Com o aumento do tempo de nucleação (14 dias) as estruturas foram dispostas em sólidos conglomerados formados por pequenos blocos micrométricos. Após 21 dias a maior parte da amostra apresenta uma mudança abrupta na morfologia dando origem a pequenos microcristais facetados. Por fim, o $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, obtido após 30 dias, apresentou-se com morfologia homogênea na forma de microcristais quase cúbicos. Esses resultados sugerem que longos tempos de nucleação favorecem as reações de coordenação entre o composto Z e o íon Eu^{3+} , promovendo a cristalização.

Figura 31 - Micrografias de transformação de fase $\text{EuZ}_{\text{gel}} \rightarrow \text{EuZ}_{\text{cristal}}$ em função do tempo, monitorado semanalmente por um período de 30 dias.

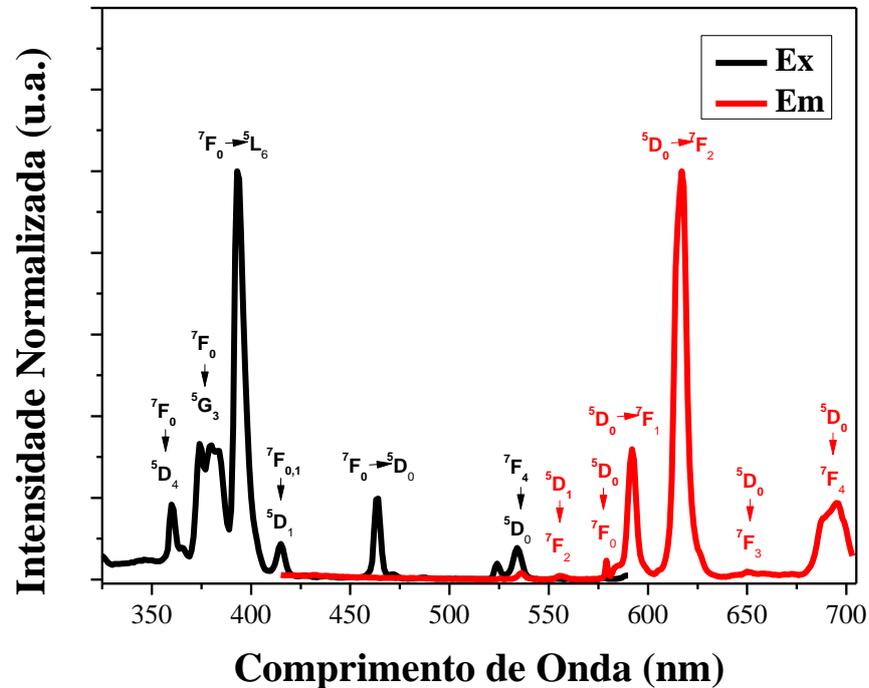


Fonte: O autor (2020).

Espectroscopia de fotoluminescência

O perfil espectral de excitação do sistema EuZ_{gel} , monitorando a transição característica em 615 nm é mostrado figura 32 em que é possível identificar as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$; ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_1$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$; ${}^7\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, comuns à configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} . No espectro de emissão, monitorando a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ que ocorre no comprimento de onda de 395 nm, podem ser vistas as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2,3}$ e 4. A presença da transição em ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578 nm, como mencionado anteriormente, indica a ausência do centro de inversão para o ambiente químico no qual se encontra o íon Eu^{3+} , comum a ambientes com baixa (BINNEMANS, 2007). Por fim, a ausência da banda de emissão do ligante vista anteriormente na curva Z e GdZ, permite dizer sobre a baixa transferência de energia do zwitteríon para o európio.

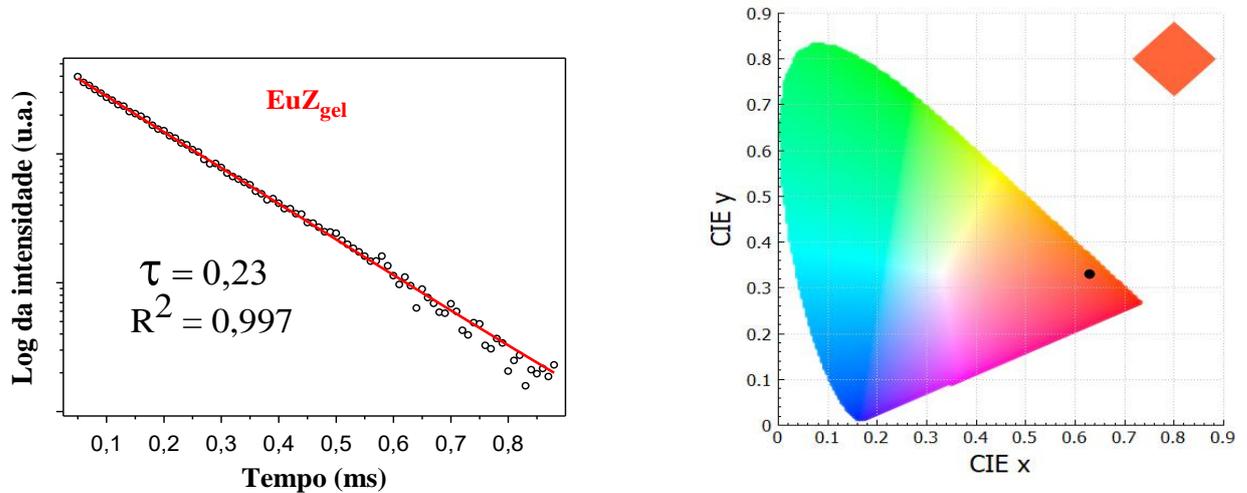
Figura 32 - Espectro de fotoluminescência para a excitação ($\lambda_{em}=615$ nm) e emissão ($\lambda_{ex}=395$ nm) do composto EuZ_{gel} .



Fonte: O autor (2020).

A resposta para o tempo de vida do estado excitado para o composto EuZ_{gel} , foi obtido em função do principal estado emissor para sistemas contendo o íon Eu^{3+} , apresentado na figura 33 em ajuste monoexponencial, que indica um único sítio de simetria, e revelando um valor de 0,23 ms. Ao seu lado, a identidade de cor do sistema EuZ_{gel} , apresentando coordenadas $x=0,632$ e $y=0,323$ no diagrama de cromaticidade, coordenadas estas que localizam a cor de fotoluminescência do sistema gel na emissão de cor vermelha.

Figura 33 - Tempo de vida no estado excitado e diagrama de cromaticidade para o sistema luminescente EuZ_{gel} .



Fonte: O autor (2020).

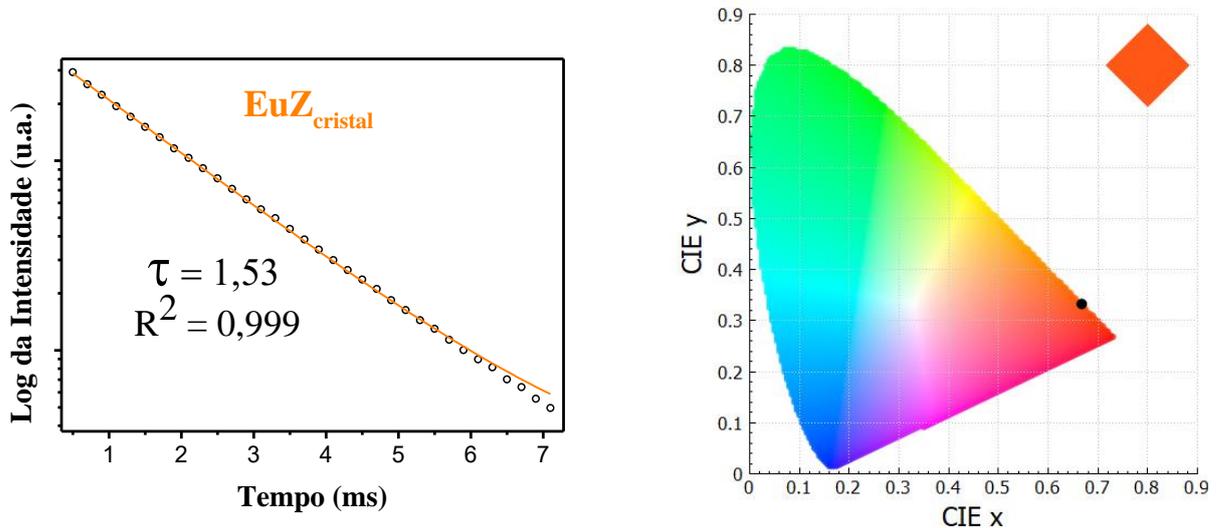
A figura 34 apresenta os espectros de excitação e emissão para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$. De maneira similar ao obtido no estado gelificado, usou-se como referência a excitação em 395 nm e emissão em 615 nm.

É possível observar as transições características ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$; ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_1$; ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$; ${}^7\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ à excitação do íon európio, bem como àquelas atribuídas ao processo de emissão por fotoluminescência. No entanto, há uma diferença perceptível quando comparado a largura de banda do espectro de emissão nos estados gel e cristalino. Neste último, ocorre um estreitamento das bandas, sendo mais notada pela transição de maior intensidade (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), principal responsável pela forte luminescência na região vermelha do espectro visível (RAMOS *et al*, 2015).

As bandas de transições mais finas na estrutura organizada, ou seja, cristalina, sugerem a possibilidade dos níveis de energia do európio se aproximarem dos níveis tripleto do zwitteríon, sem desconsiderar o fato de que o íon Eu^{3+} e seus compostos já apresentam caracteristicamente linhas espectrais estreitas. Tal fenômeno ocorre quando o composto se apresenta na forma de gel, porém com a maior distância dos supracitados níveis, culmina numa maior largura de banda e conseqüentemente numa diminuição da luminosidade (FERREIRA, 2018).

ao sistema EuZ_{gel} , este sistema ainda representa elevada pureza de cor na região vermelho do espectro visível.

Figura 35 - Tempo de vida no estado excitado e diagrama de cromaticidade para o sistema luminescente $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.



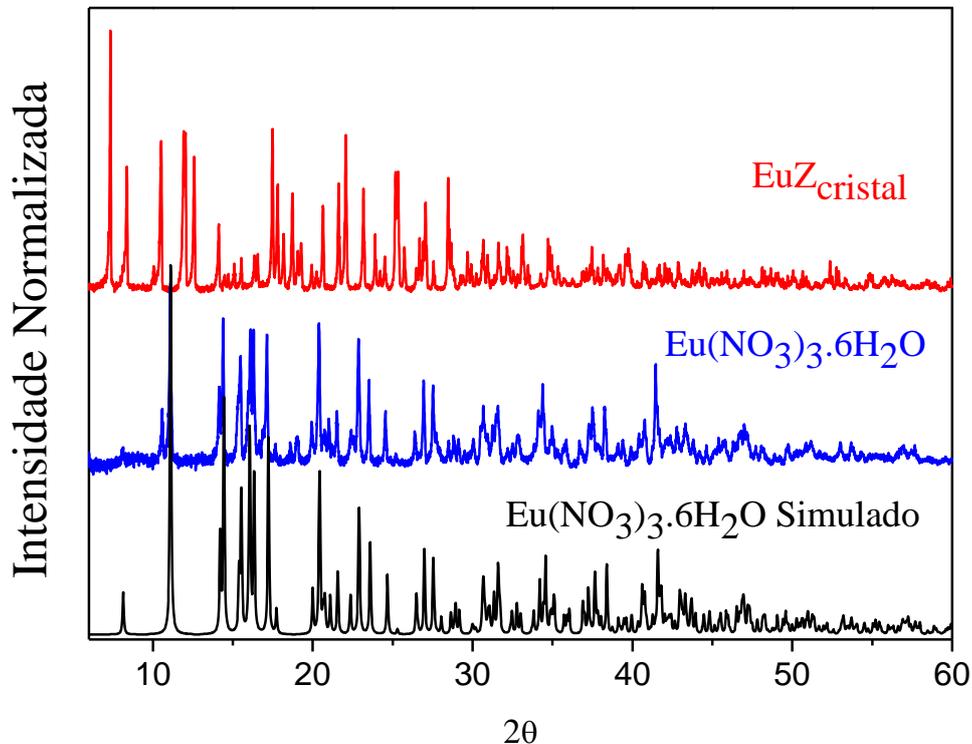
Fonte: O autor (2020).

Difração de Raios-X

As propriedades estruturais do sistema luminescente $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ obtido, foram investigadas usando análise de difração de raios-X pelo método de pó (DRX). No difratograma apresentado na figura 36, é possível observar que o material sólido apresenta picos de difração bem definidos confirmando a obtenção de um material cristalino e conseqüentemente apresenta o produto de síntese tridimensionalmente organizado.

Além disso, o padrão de difração experimental do $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ foi comparado com o perfil do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (STUMPF e BOLTE, 2001), a fim de esclarecer as coincidências e diferenças estruturais. A fase cristalina do sal de európio, tanto experimental quanto àquela fornecida na literatura, não foi observada no padrão do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, indicando que um novo material cristalino foi obtido.

Figura 36 - Difratoograma de raios-X, obtidos pelo método do pó para o sistema luminescente $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e para o nitrato de európio utilizado como reagente, comparado com o padrão para mesma formulação disposto na literatura.



Fonte: O autor (2020).

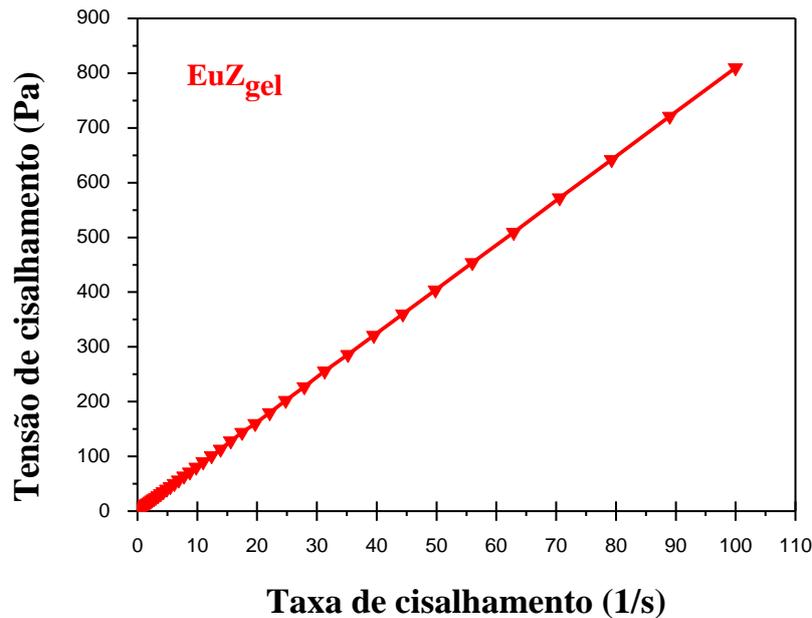
Análise Reológica

A figura 37 é resposta viscosimétrica rotacional para o sistema EuZ_{gel} e nela é possível observar, diante da linearidade formada, que este sistema viscoso apresenta comportamento condizente com aqueles preditos para os fluidos newtonianos, em que sua viscosidade absoluta pode ser afetada apenas pelas elevações de pressão e temperatura, não sofrendo variações com aumento da taxa de cisalhamento sobre o material (MALKIN, 2017). Este comportamento pode ser entendido pela presença de ligações secundárias de hidrogênio entre as moléculas do sistema EuZ_{gel} , onde permite que haja uma facilidade destas ligações serem quebradas pela tensão cisalhante fornecida e imediatamente formando novas ligações com moléculas adjacentes (ROSS-MURPHY, 1995).

Esta característica de não dependência da tensão imposta sobre o gel, revela a capacidade de estabilidade mecânica apresentada pelo sistema EuZ_{gel} que, somada às

estabilidades apresentadas pelas análises térmicas e químicas, forneceram suporte para aplicação do sistema gelificado como agente revelador sob deposição via *spin coating*.

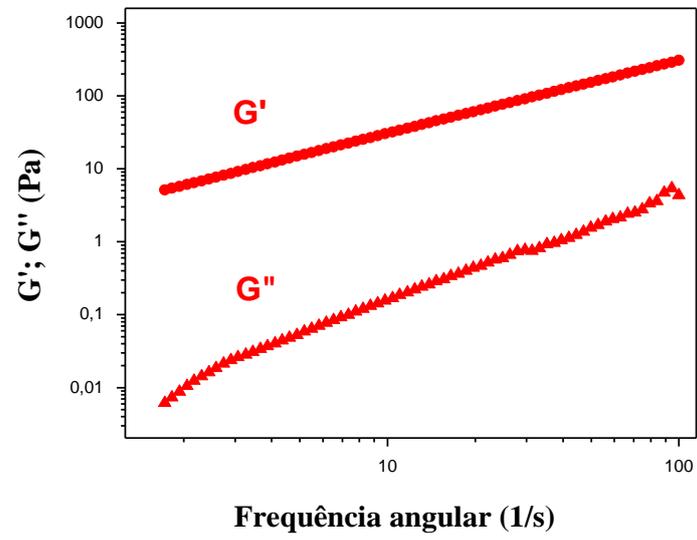
Figura 37 - Comportamento newtoniano do sistema EuZ_{gel} obtido à temperatura ambiente pela tensão em função da taxa cisalhante.



Fonte: O autor (2020).

A análise reológica oscilatória do material EuZ_{gel} é apresentada na figura 38 a fim de caracterizar as propriedades intrínsecas do material na fase de gel. Na imagem, é possível analisar o comportamento do módulo de armazenamento (G'), correspondente ao caráter sólido presente na substância sintetizada, e o módulo de perda (G''), correspondente ao caráter fluido do material, em função da frequência angular (TAO et al, 2016). Os resultados revelam que EuZ_{gel} apresenta efetivamente o comportamento típico de gel ($G' > G''$) e este perfil é mantido ao longo da análise.

Figura 38 - Módulos de perda e de armazenamento do sistema EuZ_{gel} em função da frequência angular.



Fonte: O autor (2020).

4 CÁLCULO DAS INTENSIDADES E ESTRUTURA TEÓRICA

4.1 Modelagem Teórica dos parâmetros experimentais

A influência de um campo cristalino pelo modelo de carga pontual para a compreensão dos níveis de energia dos íons lantanídeos ganhou impulso a partir de estudos reportados independentemente no início da década de 1960 por Judd e Ofelt. Estas pesquisas propuseram cálculos dos níveis de energia $4f^n$ dos íons Ln^{3+} em cristais, percorrendo a faixa espectral que compreende o ultravioleta, visível e infravermelho próximo (O'BRIEN E DIEKEN, 1970).

O refinamento dos estudos espectroscópicos ligado às teorias de campo cristalino e do campo ligante abriu espaço para o surgimento de modelos que propunham respostas para o mecanismo de transferência, posição e mensuração da energia dos estados excitados, além de parâmetros de intensidades (MALTA, 1982).

A partir dos estudos desenvolvidos por Malta, foi possível criar uma ferramenta computacional, o *Luminescence Package (LUMPAC)*, estabelecendo, dentro da química teórica a obtenção de dados como: cálculo das propriedades fotofísicas; otimização das estruturas obtidas, e o cálculo dos estados excitados dos materiais contendo o íon Eu^{3+} na rede. Tal ferramenta pode ser aplicado em materiais de diferentes estados físicos, como é o caso dos géis (RODRIGUES *et al*, 2014) e dos cristais (DA LUZ *et al*, 2014).

O aparato teórico aplicado à elucidação estrutural de materiais na forma de gel, obtidos a partir de íons lantanídeos Eu^{3+} e Gd^{3+} complexados a líquidos iônicos carboxilatos revelaram a simetria do arranjo e a quantificação dos parâmetros de fotoluminescência, que aliados à análises térmicas, impulsionou os pesquisadores a testarem posteriormente seus sistemas em concentradores solares luminescentes (CHEN *et al*, 2017).

Estudos convergentes à aplicação dos métodos teóricos para cálculos de parâmetros espectroscópicos foram obtidos também para materiais organizados na forma de cristal. No início dos anos 2000, a tentativa de predizer o ambiente de coordenação do Eu^{3+} presente na rede de ligantes bidentados picolínicos-N-óxidos e decaimento dos estados excitados apresentou êxito ao empregar complementarmente o LUMPAC e o SMLC (*Sparkle Model Of Lanthanide Complexes*) que, para a otimização das geometrias, baseou-se no caráter iônico da interação metal-ligante (BARROS, 2000).

As ferramentas anteriormente citadas ainda foram base para a interpretações teóricas de materiais obtidos a partir da epitaxia em fase líquida, que resultou em cristais organometálicos heteroestruturados (compostos por ácido metílico e, dentre os lantanídeos, continha Eu^{3+} e Gd^{3+}). Além da apresentação de uma possível estrutura molecular, esse reporte aborda os resultados teóricos para a transferência de energia do ligante para os íons metálicos, bem como a interpretação da transferência energética entre íons (DA LUZ, 2014).

Os estudos teóricos ainda permitem calcular parâmetros das intensidades apresentadas pelas transições f-f, por exemplo, a eficiência quântica de emissão (η) dos materiais luminescentes, que considera a taxa de decaimento radiativo (Arad) e a taxa de decaimento não radiativo (Anrad), equacionada por $\eta = (\text{Arad}) / (\text{Arad} + \text{Anrad})$ (DE ASSIS *et al*, 2019).

O tempo de vida de luminescência (τ) é outra avaliação teórica do comportamento de materiais luminescente. É definido como o valor da intensidade de emissão em função do tempo e permite obter informações sobre a estrutura eletrônica dos íons Ln^{3+} . Nos casos mais simples, as curvas de tempo de vida têm ajuste monoexponencial (não obrigatoriamente), e nesse caso são obtidos através da relação entre intensidade de emissão em função do tempo $I(t)$; a intensidade inicial (I_0) e a constante $e=2718$, agrupados na equação $I(t) = I_0 \cdot e^{(-t/\tau)}$ (BENDER *et al*, 2002).

Considerando a importância já estabelecida pelos métodos teóricos descritos e as possibilidades de interpretar dados fotofísicos e otimização geométrica para complexos na forma de gel e cristal, este trabalho lança mão de tais recursos para comparar dados simultâneos de ambas as estruturas.

Cálculo das estruturas: As estruturas dos sistemas gel e cristalino foram montadas em três dimensões e tiveram sua geometria do estado fundamental calculadas pelo modelo semiempírico quântico RM1 (*Recife Model 1*) (FILHO *et al*, 2014). Os cálculos RM1 foram realizados utilizando o programa MOPAC2016 (STEWART, 2016) e as palavras-chave utilizadas no cálculo foram: RM1 (Hamiltoniano usado); GEO-OK (permite aproximações acima do normal entre os átomos durante o processo de otimização); XYZ (coordenadas cartesianas são utilizadas durante a otimização); BFGS (algoritmo utilizado); GNORM=0,25 (critério de convergência aplicado). As energias de estado excitado singleto e tripleto foram calculadas utilizando o método INDO/S-CIS (RIDLEY E ZERNER, 1976) (*Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction Single*) implementado no programa ORCA (NEESE, 2012).

4.2 Cálculo dos Parâmetros das intensidades experimentais

Retomando os estudos simultâneos, já descritos, de Judd-Ofelt (1962), ressaltamos que seus parâmetros propostos ainda não podem ser calculados de modo completamente teórico (sem dependência de dados experimentais), pois as equações disponíveis apresentam variáveis (γ_p^t e Γ_p^t) que não possuem expressões analíticas que permitiriam o cálculo puramente teórico dessas quantidades. Desse modo, o que se faz é ajustar os fatores de carga (g) associados as ligações európio – átomo ligante, os quais aparecem na equação para o cálculo do parâmetro γ_p^t e as polarizabilidades (α), associadas a essas mesmas ligações, que são parte da equação utilizada para o cálculo do parâmetro Γ_p^t . Essas quantidades são sistematicamente variadas de modo que os parâmetros Ω_2 e Ω_4 calculados sejam o mais parecido possível com os parâmetros obtidos a partir do espectro de emissão (parâmetros experimentais). De modo mais matemático, o que se faz é variar os valores de g e α s de modo a minimizar a função resposta apresentada na equação 1:

$$F_{resp} = (\Omega_2^{calc} - \Omega_2^{exp})^2 + (\Omega_4^{calc} - \Omega_4^{exp})^2 \quad (1)$$

Ao analisar as equações de Judd-Ofelt, percebe-se uma grande dependência desses parâmetros com essa geometria local, primeiro em termos da distância lantanídeo – átomo ligante (R_j), depois em termos de ângulos e ângulos diedros os quais são a base do cálculo dos harmônicos esféricos que estão presentes nas equações utilizadas para a obtenção dos parâmetros γ_p^t e Γ_p^t . Diante dessa grande dependência não se consegue um bom ajuste dos parâmetros de Judd-Ofelt sem que a geometria do poliedro de coordenação do sistema proposto teoricamente seja muito similar à geometria do poliedro de coordenação do sistema sintetizado.

A seguir é apresentada a teoria de Judd-Ofelt de modo a deixar mais claro essa dependência. De acordo com essa teoria, os parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) são calculados a partir da equação 2:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t=\lambda-1}^{\lambda+1(\text{ímpar})} \sum_{p=-t}^{t(\text{todos})} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)} \quad (2)$$

Nesta equação o termo $B_{\lambda tp}$ é calculado a partir da equação 3:

$$B_{\lambda p} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{2\lambda+1} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle f \| C^{(\lambda)} \| f \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1} \quad (3)$$

Nesta equação o primeiro termo está associado com a contribuição de dipolo elétrico forçado (ED) enquanto o segundo termo está associado com a contribuição de acoplamento dinâmico (DC). As integrais radiais, $\langle r^{t+1} \rangle$ e a integral $\langle r^\lambda \rangle$ foram obtidas a partir de extrapolação e o valor obtido foi de 110.0323 a.u (FREEMAN E DESCLAUX, 1979). O termo ΔE corresponde a diferença de energia entre os baricentros do estado fundamental e da primeira configuração excitadas de paridade oposta. O fator numérico $\theta(t, \lambda)$ é específico para cada íon lantanídeo e seu valor é obtido a partir da teoria de Hartree-Fock (MALTA *et al*, 1991). O termo $(1 - \sigma_\lambda)$ é atribuído ao campo de blindagem fornecido pelos orbitais preenchidos 5s e 5p do cátion Ln^{3+} . Os termos (onde $\lambda = 2, 4, \text{ e } 6$) e $\delta_{t, \lambda+1}$ são o operador tensorial e o delta Kronecker respectivamente. Ou seja, a parcela associada ao acoplamento dinâmico é igual a zero quando t é diferente de $\lambda + 1$. Os parâmetros γ_p^t ($t = 1, 3, 5 \text{ e } 7$), conhecidos como parâmetros de campo ligante de posto ímpar, contém uma soma em torno dos átomos da vizinhança podem ser expressos pela seguinte equação 4:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (4)$$

onde $Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j)$ são os harmônicos esféricos conjugados, os quais dependem fortemente dos ângulos e ângulos diedros do poliedro de coordenação como citado anteriormente. Por conta disso, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são calculados usando as coordenadas atômicas esféricas do poliedro de coordenação. A Eq. 4 é o Modelo Simples de Recobrimento (MALTA, 1982)

O parâmetro Γ_p^t ($t = 1, 3, 5, \text{ e } 7$) presente na Eq. 3 é calculado da seguinte maneira:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \varphi_j) \quad (5)$$

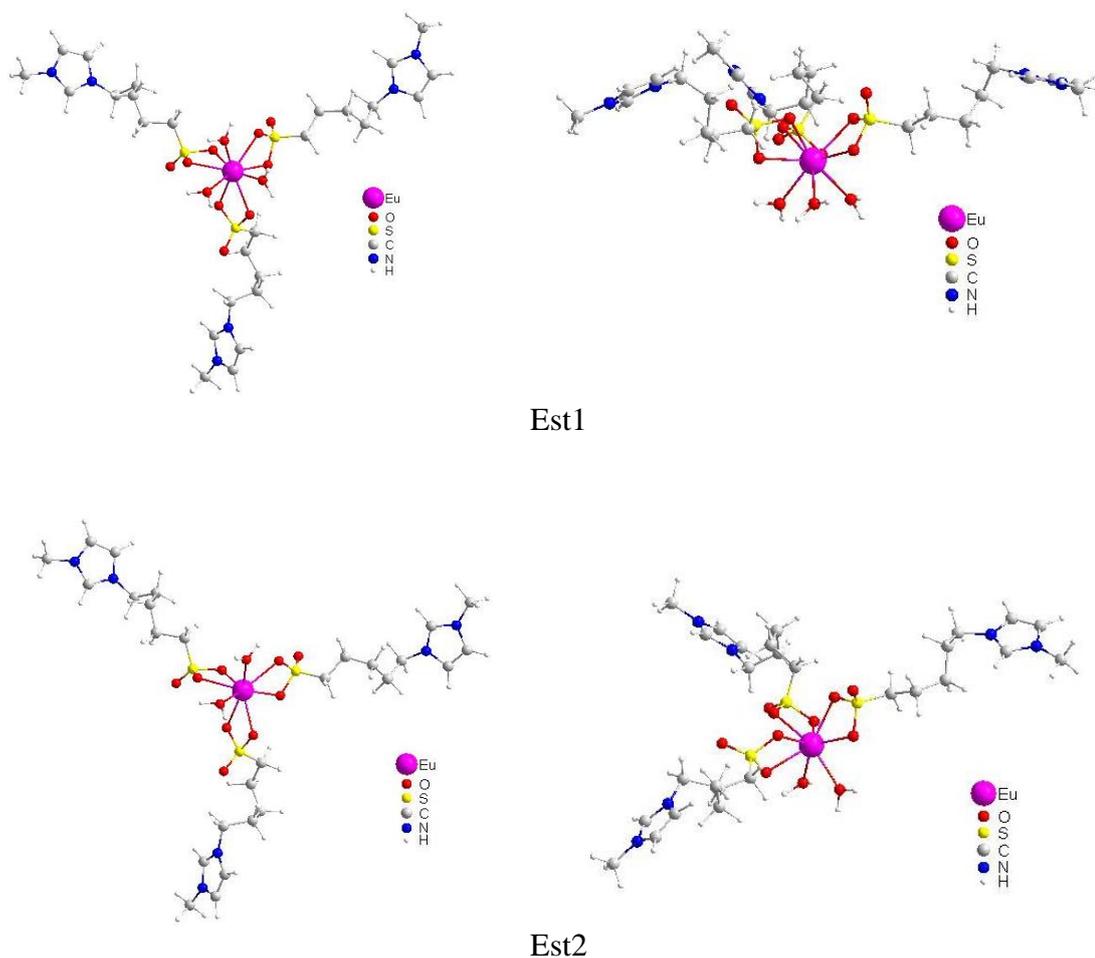
Como pode ser observado este parâmetro também contém uma dependência grande com a geometria do poliedro de coordenação e com a natureza do ambiente químico em torno do íon lantanídeo, uma vez que depende das distâncias lantanídeo – átomo ligante (R_j) e com os harmônicos esféricos.

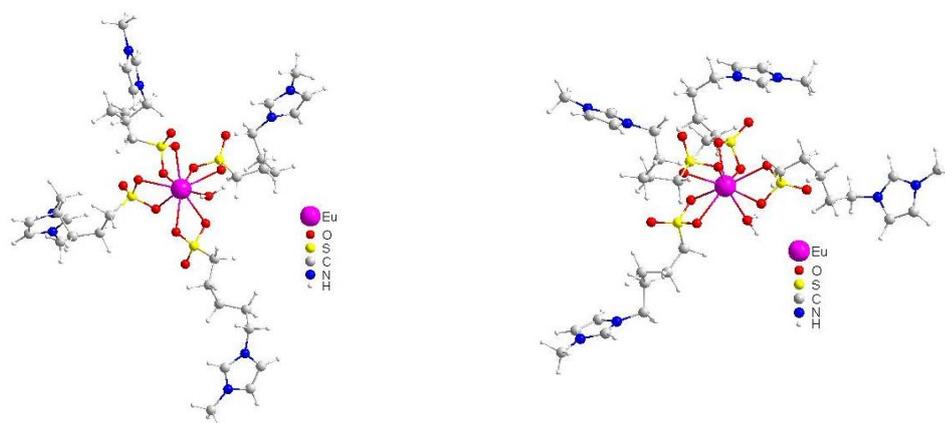
Diante das equações apresentadas, fica claro a grande dependência dos termos γ_p^t e Γ_p^t e conseqüentemente a dependência dos parâmetros de Judd-Ofelt com a geometria do poliedro de coordenação, de modo que partindo de um poliedro diferente do real (sintetizado) não seria possível um ajuste dos parâmetros de intensidade teóricos e experimentais.

4.3 Elucidação estrutural e propriedades luminescentes

Visando proceder com a elucidação estrutural do sistema sintetizado, baseados nas informações colhidas através da caracterização do sistema pelas técnicas anteriormente descritas, foram propostas três possíveis estruturas. As estruturas otimizadas podem ser observadas na figura 39 e estão rotuladas como Est1, Est2 e Est3.

Figura 39 - Geometrias do estado fundamental calculadas pelo modelo RM1, apresentadas de dois diferentes ângulos, para os sistemas Est1, Est2 e Est3.





Est3

Fonte: O autor (2020).

O composto chamado de Est1 possui número de coordenação 9, sendo três átomos de oxigênio coordenados oriundos das três moléculas de água e seis oxigênios coordenados, oriundos dos três ligantes 3-(1-metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato (zwitterión). As coordenadas esféricas para o poliedro de coordenação dos sistemas Est1 estão apresentados nas tabelas 8.

Tabela 8 - Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est1.

Átomo	R (Å)	θ (°)	φ (°)
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.4600	111.38	222.52
O	2.4547	78.84	264.07
O	2.4522	140.17	314.68
O	2.4618	112.74	12.01
O	2.4658	97.78	140.65
O	2.4523	142.95	108.93
O	2.4245	41.49	335.89
O	2.4289	66.57	65.02
O	2.4185	32.39	166.39

Fonte: O autor (2020).

O segundo sistema, denominado de Est2, difere do primeiro por ter apenas duas moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} , portanto apresenta número de coordenação igual a 8 e tem suas coordenadas esféricas expostas na tabela 9.

Tabela 9 - Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est2.

Átomo	R (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.4541	111.56	218.47
O	2.4346	76.53	257.90
O	2.4309	139.90	327.71
O	2.4458	107.87	19.45
O	2.4482	89.51	139.52
O	2.4405	136.98	114.90
O	2.4010	30.25	327.43
O	2.4254	55.68	71.82
O	0.0000	0.00	0.00

Fonte: O autor (2020).

Já o Est3 (terceiro sistema proposto) volta apresentar número de coordenação igual a 9, contudo esse apresenta apenas uma molécula de água coordenada e mais 4 ligantes 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato. Vide coordenadas esféricas na tabela 10.

Tabela 10 - Coordenadas esféricas RM1 do poliedro de coordenação do composto Est3.

Átomo	R (Å)	θ (°)	ϕ (°)
Eu	0.0000	0.00	0.00
O	2.4553	156.83	300.26
O	2.4774	123.81	12.76
O	2.4617	72.31	117.32
O	2.4726	123.77	108.43
O	2.4752	71.11	313.26
O	2.4415	57.95	41.40
O	2.4498	25.46	274.03
O	2.4743	101.87	189.15

O	2.4796	91.30	240.60
---	--------	-------	--------

Fonte: O autor (2020).

Diante das três possibilidades estruturais, seguiu-se o procedimento de elucidação estrutural no cálculo teórico dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), ou como também são conhecidos, parâmetros de Judd-Ofelt.

A partir das estruturas RM1 apresentadas na figura 39 e das geometrias contidas nas tabelas 8 a 10 foram realizados o ajuste dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 teóricos e experimentais. O parâmetro Ω_6 não foi considerado porque a grande maioria dos fluorímetros que medem o espectro de emissão não são capazes de alcançar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ e desse modo não se tem como obter o valor experimental para esse parâmetro.

No ajuste, foi empregado o Modelo da Unicidade QDC desenvolvido por Dutra e colaboradores (2015). Este modelo viabiliza o ajuste dos parâmetros de intensidade a partir da determinação de um único conjunto de fatores de carga (g) e polarizabilidades (α). Ele baseia-se no ajuste de 3 parâmetros (Q , D e C) os quais estão associados às densidades eletrônicas e nas superdeslocalizabilidades dos átomos dos poliedros de coordenação. Os parâmetros de intensidade teóricos e os respectivos erros associados com o valor experimental dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 ajustados considerando as geometrias dos poliedros de coordenação das estruturas Est1, Est2 e Est3.

	$\Omega_2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	Erro	$\Omega_4 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	Erro
Dado	9,71	---	5,45	---
Experimental				
Est1	9,71	0,0 %	5,44	0,2 %
Est2	10,28	5,87 %	1,22	77,6 %
Est3	10,39	7,00 %	3,20	41,3 %

Fonte: O autor (2020).

A análise da tabela 11 revela um ajuste perfeito dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 quando a geometria do sistema Est1 é utilizada. Podemos observar que para as estruturas Est2

e Est3 o ajuste do parâmetro Ω_4 apresenta erros de 77,6% e 41,3% respectivamente, o que nos permite descartar esses arranjos geométricos para o poliedro de coordenação.

Diante de tudo que foi apresentado, pode-se concluir essa etapa propondo como estrutura sintetizada a geometria predita para o sistema Est1. A seguir, serão apresentados os estudos das propriedades luminescentes para os sistemas.

A geometria de estado fundamental calculada com o método RM1 foi utilizada como entrada e o íon Eu^{3+} foi tratado como uma carga pontual $+3e$. As energias dos estados obtidas para os estados tripleto e singleto foram respectivamente $19792,9 \text{ cm}^{-1}$ e $37954,4 \text{ cm}^{-1}$. Com base nos cálculos de estado excitado também foram calculados o R_L (tripleto) e o R_L (singleto) que é a distância entre o centro doador de energia e o centro receptor (íon Eu^{3+}). O termo R_L é calculado seguindo a equação 6 e são fundamentais no cálculo das taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia. Os valores obtidos para R_L (tripleto) e R_L (singleto) foram respectivamente 10.97 \AA e 10.65 \AA .

$$R_L = \frac{\sum_i c_i^2 R_{L,i}}{\sum_i c_i^2}$$

As taxas de transferência e retro-transferência de energia Eu^{3+} do átomo ligante foram calculadas, bem como a eficiência quântica e o rendimento quântico para o sistema Est1. Os resultados teóricos e experimentais de todas essas propriedades podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores teóricos e experimentais obtidos para os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 ; taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para o sistema Est1.

	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
Experimental	9,71	5,45	---	420,66	232,93	1,53	64,36	---
Est1 (cristal)	9,71	5,44	0,11	423,22	230,38	---	64,75	46,88

Fonte: O autor (2020).

Como é possível observar na tabela acima, os valores teóricos estão em excelente concordância com os valores experimentais o que reforça a tese de que o sistema sintetizado apresenta uma estrutura similar a obtida na otimização da geometria do estado fundamental do sistema Est1.

Os valores das taxas de transferência e retro-transferência de energia estão sumarizados na Tabela 13.

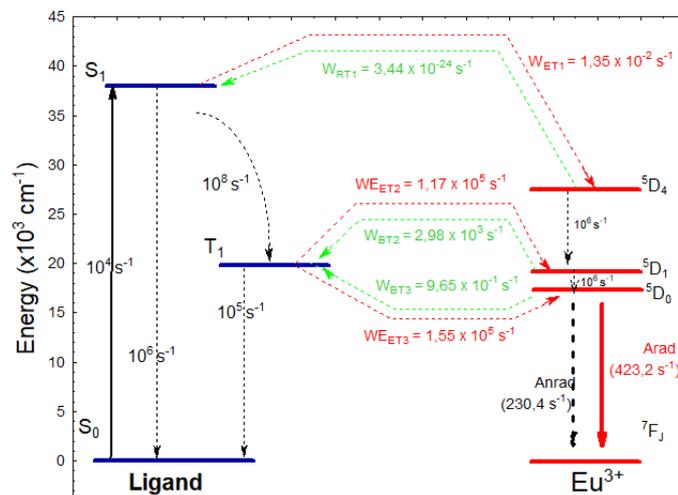
Tabela 13 - Taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia calculadas para o sistema Est1.

	Taxas W_{ET} (s^{-1})		Taxas W_{RT} (s^{-1})	
Est1	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,35 \times 10^{-2}$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$3,44 \times 10^{-24}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,17 \times 10^5$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,98 \times 10^3$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,55 \times 10^5$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$9,65 \times 10^{-1}$

Fonte: O autor (2021).

O diagrama de Jablonski apresentando os principais canais de transferência de energia está apresentado na figura 40.

Figura 40 - Diagrama de energia para os principais canais de transferência de $EuZ_{crystal}$.



Fonte: O autor (2021).

Partindo do pressuposto que não há modificação estrutural quando o sistema se encontra na forma de gel, a geometria do estado fundamental do composto Est1 foi utilizada na previsão das propriedades do EuZ_{gel} . Como os cálculos de estado excitado partem da geometria do estado fundamental obtida com o modelo RM1, os valores não mudam em relação àqueles obtidos para o cristal. O mesmo acontece com os parâmetros R_L (triplete) e R_L (singleto). Desse modo, é mostrada a tabela 14, a qual unifica os resultados teóricos e experimentais para o sistema cristalino e para o sistema na forma de gel.

Tabela 14 - Valores teóricos e experimentais obtidos para os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 ; taxas de emissão radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) para o sistema Est1.

Sistema	Ω_2 (cm^2)	Ω_4 (cm^2)	Ω_6 (cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	$\tau(\text{ms})$	η (%)	q (%)
Exp. (cristal)	9,71	5,45	---	420,66	232,93	1,53	64,36	---
Est1 (cristal)	9,71	5,44	0,11	423,22	230,38	---	64,75	46,88
Exp. (gel)	7,06	5,54	---	349,40	3998,42	0,23	8,04	---
Est1 (gel)	7,05	5,51	0,052	344,42	4003,40	---	7,92	5,74

Fonte: O autor (2021).

Os valores das taxas de transferência e retro-transferência de energia para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e EuZ_{gel} estão expostos na Tabela 15.

Tabela 15 - Taxas de transferência (W_{ET}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia calculadas para os sistemas $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ e EuZ_{gel} .

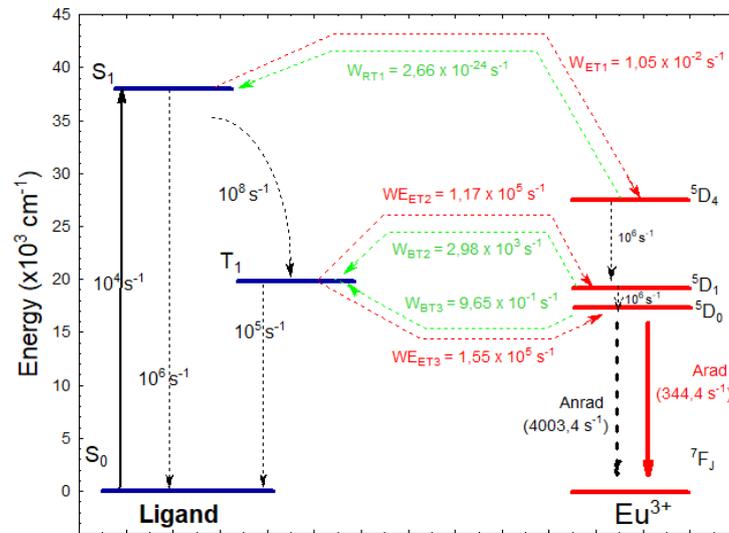
	Taxas W_{ET} (s^{-1})		Taxas W_{RT} (s^{-1})	
	Est1 (cristal)	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,35 \times 10^{-2}$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$
$T_1 \rightarrow {}^5D_1$		$1,17 \times 10^5$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,98 \times 10^3$
$T_1 \rightarrow {}^5D_0$		$1,55 \times 10^5$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$9,65 \times 10^{-1}$

Est1 (gel)	$S_1 \rightarrow {}^5D_4$	$1,05 \times 10^{-2}$	${}^5D_4 \rightarrow S_1$	$2,66 \times 10^{-24}$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_1$	$1,17 \times 10^5$	${}^5D_1 \rightarrow T_1$	$2,98 \times 10^3$
	$T_1 \rightarrow {}^5D_0$	$1,55 \times 10^5$	${}^5D_0 \rightarrow T_1$	$9,65 \times 10^{-1}$

Fonte: O autor (2021).

Analisando a Tabela 15, percebe-se apenas uma mudança mínima nas taxas que envolvem o nível singleto quando o sistema em forma de gel se cristaliza. O diagrama de Jablonski apresentando os principais canais de transferência de energia para o sistema EuZ_{gel} está apresentado na figura 41.

Figura 41 - Diagrama de energia para os principais canais de transferência de EuZ_{gel} .



Fonte: O autor (2021).

Analisando os dados apresentados na tabela 15, bem como observando os diagramas de energia apresentados nas figuras 39 e 40, percebe-se claramente que a acentuação da luminescência do sistema quando ele deixa de ser um gel e passa para a forma cristalina se deve a um aumento muito grande nas taxas de decaimento não radiativos no sistema (A_{nrad}), uma vez que o sistema na forma de gel apresenta uma A_{nrad} mais de 17 vezes maior que quando o mesmo se encontra como um cristal.

5 IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

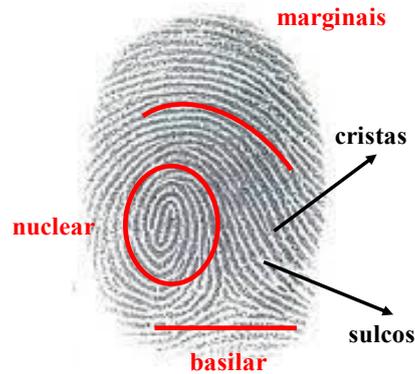
5.1 Papiloscopia e Impressões Digitais

A papiloscopia consiste em metodologias técnico-científicas de reconhecimento humano através de impressões papilares (reproduções contidas nas papilas dérmicas, sendo as impressões digitais as mais conhecidas e aplicadas (ROSA *et al*, 2020). Este método foi introduzido no Brasil em 1903 no estado do rio de janeiro (DE SOUZA *et al*, 2020) e foi adotado como forma de identificação utilizada na perícia criminal, substituindo um outro método até então adotado e difundido no mundo, a antropometria (considerava medidas do corpo e sinais particulares dos indivíduos e registrados em fotografias) (DA SILVA, 2017).

É fundamental entender, que a papiloscopia se subdivide em quatro grupos: quiroscopia (identificação humana por meio das impressões localizadas na palma da mão); podoscopia (identificação através das impressões presentes nas solas dos pés); poroscopia (faz uso da identificação através dos poros) e por fim, aquela que será abordada neste trabalho, faz uso das impressões digitais, aplicadas em identificações civis e criminais, a datiloscopia (do grego *daktylos*: dedos e *scopein*: examinar) (SILVA, 2021).

As respostas dérmicas (papilas) apresentadas na superfície digital são agrupadas de forma regular, montando fileiras. Numa observação ocular, após a deposição de uma impressão digital, é possível perceber linhas escuras, as cristas, que são separadas uma das outras por linhas brancas, denominados sulcos. Unidas, essas linhas compõem um código dérmico único a cada indivíduo e, se organizam em três sistemas, propostos pelo antropólogo Juan Vucetich, como: basilar (base da impressão digital); marginal (linhas concêntricas sobrepostas ao núcleo da impressão) e por fim, o sistema nuclear (situada entre os sistemas marginais e basilares) (DE LA TORRE, 2015). A figura 42 ilustra a disposição desses sistemas na polpa digital.

Figura 42 - Linhas de codificação dérmica, divididas no sistema de Vucetich.



Fonte: Adaptada de (DELA TORRE, 2015).

A se tratar da geometria planar das impressões digitais, as linhas se apresentam em ângulos inferiores a 90° em torno do núcleo central da impressão digital, formando o que se conhece por delta, semelhante a triângulos isósceles (MOREIRA *et al*, 2006). Quando na impressão digital os deltas são presentes ou ausentes, é possível classificar os sistemas de identificação em:

- Arco: Ausência de deltas e núcleos, contendo apenas sistemas de linhas marginais e basilares;
- Presilha interna: Presença de um delta à direita do observador da impressão digital e um núcleo à esquerda;
- Presilha externa: Presença de um delta à esquerda do observador e um núcleo oposto ao delta;
- Verticilo: Encontro de dois deltas que se encontram e formam um núcleo central. A figura 43 representa os sistemas de identificação supracitados.

Figura 43 - Sistema de classificação planar das impressões digitais.



Fonte: Adaptada de DELA TORRE, 2015.

As impressões digitais podem ainda serem divididas em 3 grupos, de acordo como são produzidas. Impressões moldadas, são aquelas nitidamente perceptíveis, constituídas de manteigas, sabão, ceras ou graxas, por exemplo. A impressões coloridas são obtidas através de um toque prévio em substâncias pigmentadas, como sangue, carvão tinta. Por fim, as impressões digitais latentes, abordadas neste trabalho, formadas pela deposição de suor das cristas em superfícies lisas como vidro. Estas impressões latentes (ou transparentes) não são perceptíveis inicialmente, e para sua descoberta/averiguação, se faz necessário o uso de agentes reveladores (NODARI-JUNIOR *et al*, 2008).

Os agentes reveladores servem como artifício para a identificação dos pontos característicos da impressão digital, que são detalhes sutis, presentes nas linhas papilares. Numa impressão digital é possível encontrar entre 20 e 25 destes pontos, que possibilitam a perfeita identificação de uma pessoa com praticamente 0% de chance de equívocos. A figura 44 apresenta alguns dos possíveis pontos característicos observados.

Figura 44 - Pontos característicos (detalhes dérmicos) às impressões papilares.



Fonte: NODARI-JUNIOR *et al*, 2008

5.2 Reveladores fluidos e cristalinos de Impressões Digitais Latentes.

O conceito histórico acerca dos agentes reveladores, baseados em processos químicos, utilizados na ciência forense, surge em 1928 por parte do cientista alemão H. O. Albrecht com a descoberta do luminol (WHITE *et al*, 1964), mesmo que meio século antes já se fosse possível identificar pessoas por suas marcas dérmicas pelo método de Henry Faulds, não se utilizavam substâncias para registrá-las ou revelá-las (FAULDS, 1913). O luminol, quando misturado ao peróxido de hidrogênio, promove uma lenta reação, que pode ser catalisada ao entrar em contato com o ferro presente no sangue humano, promovendo assim uma reação de

quimioluminescência. Desde então, a busca por novos reveladores capazes de se apresentarem em diferentes estados físicos e eficientes em diferentes superfícies se tornou promissora na área de criminalística (DATTA *et al*, 2001).

Compostos líquidos ou solúveis utilizados na identificação de sulcos dérmicos, como o luminol, apresentam a vantagem de auxiliarem na investigação criminal de superfícies porosas, onde a permeação por partículas seja dificultada ou não possível. Há no então a necessidade de que as substâncias ativas no agente revelador sejam compatíveis com a informação de coleta (no caso de luminol, a reação com o sangue). Caso contrário, poderá ocorrer, além do desperdício de material, a dissolução da informação criminal (DATTA *et al*, 2001).

Alguns exemplos de substâncias químicas disponíveis no mercado atuantes na elucidação de impressões digitais são à base de nitrato de prata, que são soluções versáteis aplicadas em diferentes superfícies e extremamente sensíveis à luz, necessitando por tanto da imediata coleta (fotografia), antes que a informação seja suprimida pela reação do produto com o substrato contendo a impressão digital (LI *et al*, 2019). Outro exemplo de revelador no estado fluido é o 1,2-indanediona, que apresenta o baixo custo como principal vantagem, porém, limitado pela não possibilidade de revelação em substratos de papéis (ROUX *et al*, 2000).

Substâncias sólidas também têm suas peculiaridades ao atuarem como fornecedores de informações papilares, uma vez que a estabilidade estrutural em temperaturas ambientes das maioria dos compostos cristalinos garantem a preservação da informação dérmica não tão dependente do tempo como no caso das substâncias solúveis. Entretanto, se faz necessário que o operador técnico submetido à coleta de informações papilares detenha de habilidade para tal função, no risco de que uma pulverização (e posterior retirada do excesso de material) acabe por destruir a impressão digital (WANG *et al*, 2018).

Um exemplo de revelador cristalino muito útil em revelações sobre papéis são os particulados de ácidoaminofluorocrômico, com eficiência sobre superfícies coloridas e que podem ter sua reação acelerada com o aumento da temperatura, até a faixa dos 100 °C. (WANG *et al*, 2018). Um ponto de fragilidade do sistema citado é a necessidade de acoplamento de câmaras de vaporização para imediata identificação das impressões digitais.

Há ainda a possibilidade de obtenção de compostos, tanto com aspecto solúvel, quanto em estrutura granulométrica, sintetizado pelo mesmo componente ativo de revelação, como é o caso da nitridina. Estes materiais multifásicos reagem com os aminoácidos presentes nas impressões digitais, possibilitando a formação de imagem sobre as cristas dérmicas formadas

nas superfícies, de coloração variável (de acordo com os componentes da impressão) que são altamente precisas na identificação papilar depositada há meses ou anos (YANG e LIAN, 2014).

Por fim, cabe aqui falar da utilização de compostos luminescentes com tais funções reveladoras que se sobressaem em detrimentos dos demais materiais citados, pela possibilidade de serem excitados repetidas vezes através de iluminação ultravioleta, gerando o mesmo perfil de imagem e possibilitando que haja contraprovas nas análises periciais (HAI *et al*, 2019). Nesse contexto, despontam os compostos à base de íons lantanídeos (XU *et al*, 2019), que, como mencionado anteriormente, têm a característica intrínseca à sua natureza de emitir luz e podem ser sensibilizados por ligantes orgânicos para terem essa propriedade acentuada, além do mais, podem ser obtidos por diferentes métodos e diferentes fases (SHAHI *et al*, 2017).

5.3 Íon Eu^{3+} e aplicação em química forense.

A contribuição dos íon lantanídeos na área de criminalística é alvo de estudo para químicos e engenheiros há décadas (JONES, 2019), dentre outras vantagens, pela capacidade destes materiais emitirem luz (MENZEL, 2001). O íon európio desponta em aplicações em química forense, pela possibilidade de formas compostos que apresentem versatilidade estrutural, bem como a obtenção por diferentes rotas sintéticas, preservando suas propriedades ópticas e fotofísicas (YUASA *et al*, 2013).

Cristais de $\text{CaSn}(\text{OH})_6:\text{Eu}^{3+}$ foram sintetizados pelo método sol-gel, caracterizados por técnicas microscópicas de varredura e espectroscopia vibracional, a fim de obterem respostas quanto à sua capacidade de reidratação das papilas dérmicas deixadas em diferentes substratos. Foram testados em uma única proporção ligante-metal e depositados em substratos de vidro, polímero flexível, cerâmica e folha de alumínio. Os resultados de tal pesquisa mostraram um comportamento seletivo de alta resolução e contraste para o sistema sintetizado nos diferentes substratos (GHUBISH *et al*, 2020).

Nanoestruturas cristalinas foto-estáveis obtidas a partir de sílica e íon Eu^{3+} também pelo método sol-gel em diferentes proporções do íon lantanídico foram aplicadas à revelação de impressões digitais latentes. O estudo indicou que proporções molares próximas da relação 1:1 acentuaram a capacidade de emissão de luz do composto e suas propriedades como agentes reveladores se mostraram eficientes em substratos porosos, tais quais: papel, madeira e folha

de árvore, com a preservação da luminescência na região próxima do vermelho por mais de 30 dias (LIU *et al*, 2008).

Um estudo realizado com matrizes de zinco (ZnO) e zircônio (ZrO₂) dopados com diferentes concentrações de íon Eu³⁺ foram obtidos por método solvotermal, revelando que a porcentagem de európio está diretamente relacionada à propriedades ópticas dos materiais sintetizados, e que em todas as proporções de reagentes utilizados houveram captações nítidas dos contornos deixados nas impressões digitais, porém, diferentes capacidades de aderência aos substratos testados, sendo o vidro àquele que apresentou melhor desempenho nas análises de fotoluminescência (BERNARDES, 2018).

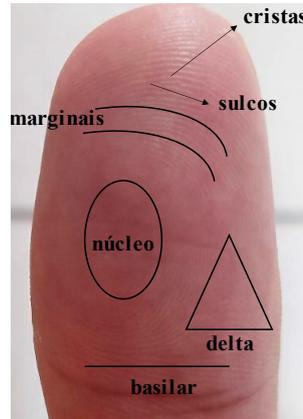
O európio também foi empregado como íon central em compostos contendo β-dicetonas fluoradas como ligante de coordenação em diferentes concentrações estequiométricas, mostraram que o efeito do ligante sobre o comportamento fotoluminescente do material foi determinante para as concentrações aptas à atuação como marcadores emissores de impressões digitais. A metodologia envolvida para a síntese dos compostos foi através de micro-ondas e o substrato adotado na deposição das impressões digitais foram vidro e papel, chegando a conclusão que substratos porosos podem ser mais indicados ao uso do agente revelador descrito (DA COSTA SILVA *et al*, 2012).

Os estudos citados, juntamente às respostas de caracterização apresentadas nos capítulos 2, 3 e 4, impulsionaram a aplicação dos sistemas EuZ_{gel} e EuZ_{crystal} a serem testados como materiais luminescentes reveladores de impressões digitais latentes, a fim de averiguar parâmetros tais quais: preservação da intensidade luminosa por espectroscopia de fotoluminescência e as mudanças no estiramento vibracional O-H por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

5.4 Procedimento experimental

Foi adotada uma impressão digital classificada como verticilo, obtida através do dedo polegar direito de um indivíduo. Pontos característicos foram identificados nas linhas papilares, tomados como referencial para comparação após a aplicação dos sistemas EuZ_{gel} ou EuZ_{crystal}. A descrição característica da impressão padrão é apresentada na figura 45.

Figura 45 - Impressão digital padrão verticilo com pontos característicos adotado para averiguação de sulcos e cristas.



Fonte: O autor (2022).

5.5 Aplicação do sistema EuZ_{gel} como revelador

A capacidade de sistemas compostos por zwitteríons e íons lantanídeos na forma gelificada formarem filmes finos pela técnica de *spin coating* já havia sido reportada por Ferreira (2018), sendo esta a metodologia dos parâmetros de rotação utilizada para a deposição do sistema EuZ_{gel}.

Foram depositadas impressões digitais em substratos de policarbonato e posteriormente, estas impressões foram coletadas por uma fita crepe dupla-face (Scotch®), sendo neste momento, possível observar a capacidade de aderência das impressões digitais tanto sob o substrato polimérico, quanto ao repasse desta informação dérmica à superfície microporosa da fita dupla-face. Em seguida a informação obtida nas fita, bi aderente, foram coladas em lâmina de vidro. Tanto as dimensões da fita utilizadas, quanto os substratos de vidro apresentaram-se padronizados, buscando a não distorção de imagem das respostas papilares.

O sistema anteriormente descrito foi posicionado centralizado no bico de vácuo contido no equipamento de *spin coating*, para deposição do sistema EuZ_{gel}, dissolvido em etanol (60 mg/mL) e rotacionado a 2000 RPM por um tempo de 60 segundos, sendo a solução disposta apenas no local de registro da impressão digital, ou seja, sob a fita dupla-face.

Decorrido o tempo de deposição, as impressões digitais foram submetidas à radiação ultravioleta para um primeiro registro visual e de imagem, por microscopia óptica, com magnificação de 50 vezes.

Por fim, as impressões digitais tiveram sua luminescência monitoradas por espectros de emissão e registrados, tanto pela técnica de imagem, quanto pelo perfil espectroscópico apresentado pela razão das transições R2/R4, dos sistemas excitados na região de absorção do zwitterión (288 nm). A figura 46 resume o processo metodológico de coleta, deposição do sistema luminescente e averiguação das impressões digitais.

Figura 46 - Esquematisação dos processos de deposição e revelação das impressões digitais utilizando o sistema EuZ_{gel}.



Fonte: O autor (2022).

5.6 Aplicação do sistema EuZ_{crystal} como revelador

Foram depositadas as impressões digitais em substratos de vidro (lâminas planas e transparentes VWR®), previamente limpas em álcool isopropílico (merch, 99% de pureza) e secas à temperatura ambiente. O período de coleta das impressões digitais ocorreu num prazo de 30 dias, sendo as espécimes identificadas quanto ao tempo de coleta e posteriormente expostas ao sistema EuZ_{crystal}, macerado e granulometricamente estáveis.

A aplicação do sistema nas amostras ocorreu com o auxílio de um pincel regular com cerdas de pelo de camelo (Search), buscando reproduzir a mesma forma de pulverização em todas as amostras (posição, temperatura, quantidade de material e tempo até a análise de

fotoluminescência). Um esquema de coleta e aplicação do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ é apresentado na figura 47.

Figura 47 - Esquemática dos processos de deposição e revelação das impressões digitais utilizando o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.



Fonte: O autor (2022).

As amostras contendo o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ foram submetidos à análise de espectroscopia de fotoluminescência em equipamento Fluorolog Horiba jobin Yvon Spectrometer de excitação dupla e emissão única, acoplada a uma fotomultiplicadora Hamatsu, com fonte de excitação através de lâmpada de Xenônio de 450 W. As fendas utilizadas foram de 3 nm para a excitação e emissão.

5.7 Resultados e Discussão

Após a deposição do sistema EuZ_{gel} e a pulverização do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ foram comparadas as respostas de imagem obtidas por microscopia óptica, quanto aos sinais característicos das impressões digitais. As figuras 48 e 49 apresentam tais sinais característicos para a aplicação de ambos os sistemas luminescentes e compara os sulcos e cristas logo após a

coleta da impressão digital, após a deposição do respectivo sistema luminescente e, por fim, após a incidência de radiação ultravioleta. É importante salientar que as imagens foram obtidas no primeiro dia de monitoramento da luminescência dos sistemas.

A figura 48 apresenta imagens referentes ao sistema EuZ_{gel} . Devido a baixa resolução apresentada para distinguir pontos elementares às impressões, como particularidades de sulcos e cristas, optou-se por uma análise de macro identificação, e por tanto, comparar elementos papilares correspondentes a um conjunto de linhas dérmicas, a exemplo o núcleo da impressão e as marginais desta.

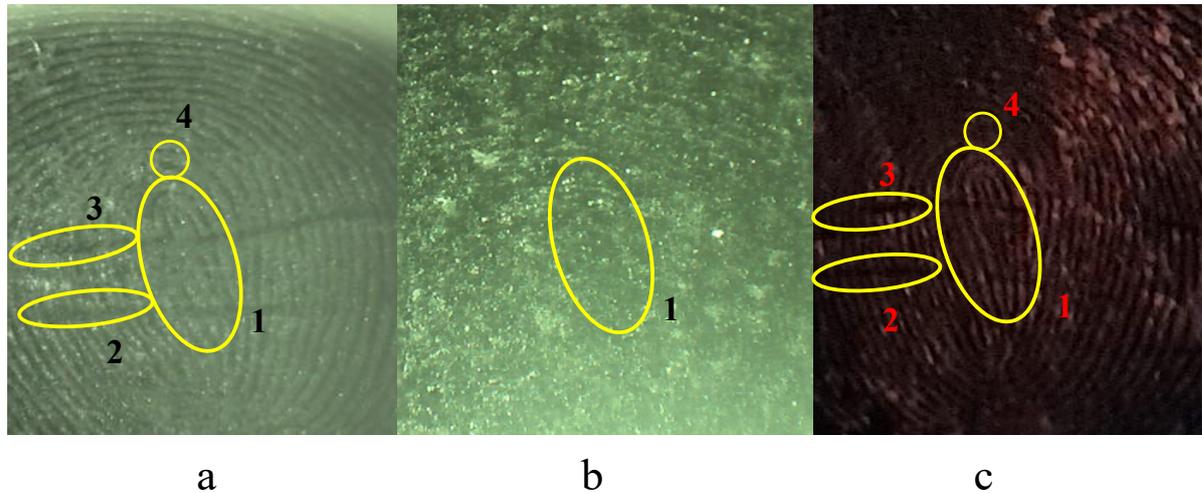
A imagem 48 (a), correspondente às linhas dérmicas ainda sem a deposição do sistema luminescente, apresenta pontos característicos às informações papilares do indivíduo. No ponto 1 é possível observar o posicionamento inclinado das linhas que compõem o núcleo da impressão digital. Esta mesma resposta foi quase que imperceptível na aderência revelador gel-impressão digital observado na imagem 48 (b), porém, é possível observar com muita nitidez a replicação das linhas do núcleo quando a impressão digital é exposta à radiação ultravioleta, imagem 48 (c).

Dois outros pontos correspondentes à macro identificação são percebidos em 2 e 3, referentes à falta de continuidade de um conjunto de linhas dérmicas, registrados na impressão digital e que se configura como elemento de grande importância na identificação de um indivíduo. Estas discontinuidades são percebidas tanto na coleta da impressão digital (48-a), quanto na revelação da mesma pelo uso do sistema EuZ_{gel} (48-c), que podem ainda serem reforçadas ao analisar o transversal das linhas do núcleo, onde esta falta de continuidade também é percebida.

O ponto 4 apresenta na figura 48 (a) um encerro, presente logo acima das linhas que formam o topo do núcleo papilar. Este ponto característico não pôde ser observado na figura 48 (b), mas pode ser revelado pelo uso do sistema EuZ_{gel} , como mostrado na figura 48 (c).

Apesar da imagem 48 (b) não apresentar profunda resolução dos registros papilares, muito por conta da capacidade hidrofílica do sistema gelatinoso e da própria impressão digital (podendo este caráter provocar a expansão temporária das linhas), é possível dizer, através da figura 48 (c), que apresenta maior resolução, a aptidão do sistema EuZ_{gel} atuar como composto revelador de impressões digitais latentes através da conferência de elementos macro característicos destas.

Figura 48 - Identificação dos sinais característicos das papilas padrão (a), utilizando o sistema EuZ_{gel} após a deposição em substrato por radiação solar (b) e por radiação ultravioleta (c).



Fonte: O autor (2022).

A figura 49 apresenta em (a) impressão digital depositada sob o substrato de vidro e, diferentemente do enfoque dado na aplicação do sistema EuZ_{gel}, aqui, foi tomado como foco de análise as linhas marginais acima do núcleo. Uma observação importante se faz acerca da aderência do sistema EuZ_{crystal} às linhas dérmicas, com boa qualidade de resolução e identificação dos pontos característicos, tanto por radiação solar (b), quanto por radiação ultravioleta (c).

A se tratar dos pontos característicos revelados pelo composto EuZ_{crystal}, o ponto 1 revela um encerro, que corresponde ao aprisionamento de um sulco por continuidade de cristas. Esta observação é preservada na imagem de observação da aderência revelador-digital (b) e reforçada na incidência da radiação ultravioleta.

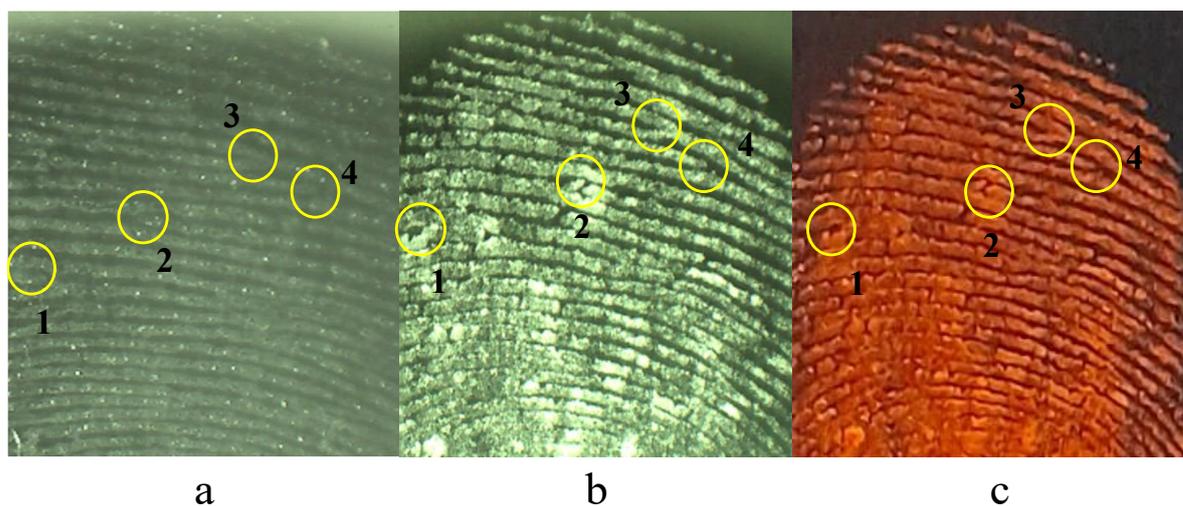
O ponto 2 revela um encerramento de linha, que consiste na descontinuidade de uma única crista e que também é possível identificá-la quando na atuação do agente revelador EuZ_{crystal}. Já o ponto 3 revela um ponto característico conhecido bifurcação, que é descrito como sendo o ponto de encontro entre duas cristas dérmicas. Nas figuras 49 (b) e 49 (c) é possível observar que este ponto foi perfeitamente traduzido, permitindo não haver dúvidas quanto à sua catalogação ou desvio de informação visual, favorecendo a captação de imagem para provas e contraprovas.

O ponto 4 pode ser visto de duas maneiras, em termos de catalogação. Nele é possível enxergar um encerramento de linha, anteriormente descrito para o ponto 2, ou dependendo da

percepção, é possível considerar como uma bifurcação dos sulcos dérmicos, como descrito para as cristas no ponto 3. Independente da forma a qual o ponto seja considerado, é impossível negar por análise visual deste ponto na deposição da impressão digital (49-a) e sua revelação após a aplicação do sistema pulverizado (c).

Diante do que foi descrito e ilustrado, é possível estimar a capacidade de atuação do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ como agente revelador de impressões digitais latentes, ressaltando sua característica de aderir eficientemente aos registros papilares contidos em substratos de vidro. Ainda se faz necessário destacar a riqueza de informações colhidas sem distorção de imagem quando o sistema é submetido à luz ultravioleta.

Figura 49 - Identificação dos sinais característicos das papilas padrão (a), utilizando o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ após a deposição em substrato por radiação solar (b) e por radiação ultravioleta (c).



Fonte: O autor (2022).

Após a discussão acerca da capacidade dos sistemas EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ aderirem às linhas sebáceas das impressões digitais e a possibilidade de revelar pontos elementares buscados na papiloscopia, o estudo se volta para a preservação destas informações ao longo do tempo, através da possibilidade que os sistemas carregam consigo de continuarem emitindo sinais de luminescência.

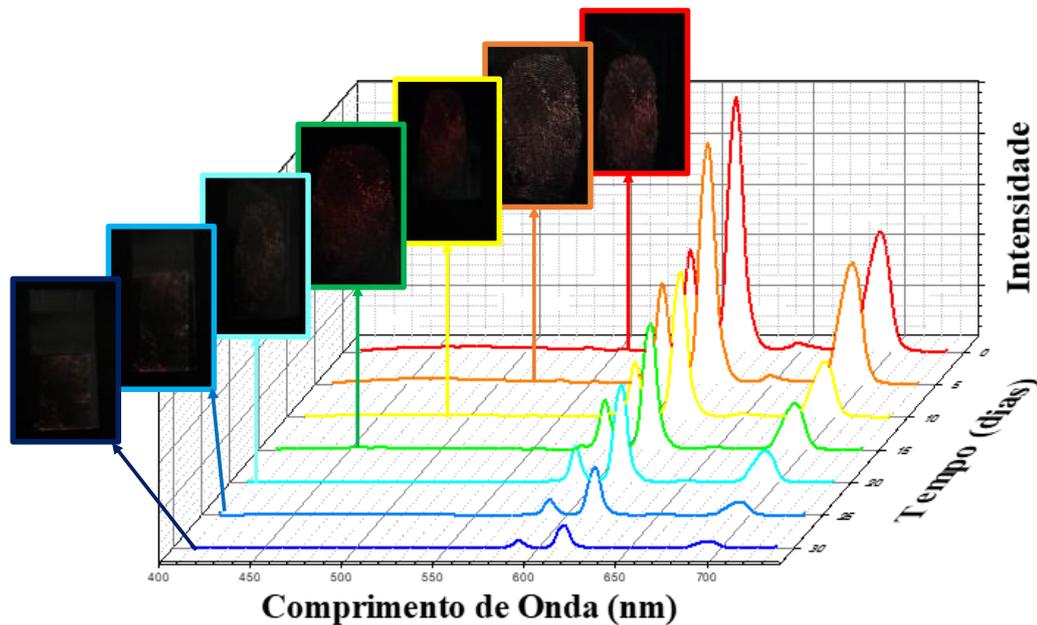
Para tanto, foram obtidos espectros de fotoluminescência diariamente, por um período de 30 dias, a fim de estimar, em função do tempo, a eficiência dos sistemas atuarem como reveladores de impressões digitais que possam/pudessem ser depositadas (ou encontradas) em dias anteriores à sua coleta. É previamente sabido que, a umidade é um dos principais canais de

supressão da luminescência de íon lantanídeos e compostos à base destes. Ainda sobre a umidade, é possível estabelecer que, ao passar do tempo haverá uma desidratação por parte das impressões digitais que poderá ser reestabelecida pela hidrofília intrínseca aos compostos EuZ_{gel} e $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$.

A figura 50 apresenta espectros de emissão do sistema EuZ_{gel} coletados no período de 30 dias, estabelecidas as análises em uma razão de 5 dias, excitando o material em comprimento de onda igual a 395 nm. O primeiro dia de análise, coletado imediatamente após a deposição da impressão digital (linha vermelha), aponta para o melhor cenário de revelação da impressão digital fazendo uso do sistema luminescente gelificado, sendo percebido a preservação dos sinais espectroscópicos característicos de intensidade de compostos contendo o íon Eu^{3+} também após o 5º dia após a coleta papilar. Podendo ainda ser observado a preservação das linhas de identificação das suas respectivas impressões digitais.

O espectro de emissão apresentado na linha amarela, correspondente ao 10º dia após a coleta da impressão digital apresenta um decréscimo da intensidade luminosa, percebida tanto pelo registro espectral, quanto pela análise visual de identificação das linhas dérmicas. Esse decréscimo é persistente até o último dia de análise (30º dia), mesmo que a identificação de pontos macro perceptíveis seja possível até dias anteriores ao vigésimo quinto dia. Essa perda da capacidade luminescente pode ser atribuída a diferentes fatores, tais quais, absorção da umidade por parte da impressão digital; incrustação de micropartículas que impossibilitam a aderência do agente revelador às linhas depositadas e por último, deve-se considerar a capacidade do próprio substrato (fita dupla face) armazenar em suas cavidades os dois agentes comprometedores da luminescência anteriormente citados, o que seria passível da destruição parcial e total da impressão digital e com isso, impossibilitar o aspecto de identificação visual, como percebido do vigésimo quinto dia em diante, onde apenas são observados as porções de EuZ_{gel} depositados em baixas intensidades luminescentes, sem nenhuma identificação que remeta à identidade papiloscópica padrão apresentada no início do capítulo. Por tanto, é possível inferir acerca do decréscimo sistemático da intensidade luminescente do agente revelador EuZ_{gel} tanto pelo perfil espectroscópico como pela análise visual, destacando a eficiência do sistema até o vigésimo dia após a deposição da impressão digital.

Figura 50 - Espectros de emissão das impressões digitais reveladas pelo sistema EuZ_{gel} , monitoradas em um período de 30 dias ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$).



Fonte: O autor (2022).

Para efeito complementar de análise, verificou-se a relação entre as intensidades dos espectros de emissão correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ pelas intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Correlacionadas por: $R02 = (^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, onde segundo Malta (1982) a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa e pode ser comprometida por fatores externos, a ponto de comprometer o registro luminoso, e em contraponto, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, regida por dipolo magnético, apresentará intensidade constante. Assim, é possível empregar a relação anteriormente descrita anteriormente para mensurar o decréscimo da luminescência de forma quantitativa (tabela 16), onde, o aumento do valor de R02 corresponde a um aumento da intensidade luminosa do sistema revelador EuZ_{gel} depositado.

Tabela 16 - Valores de R02 dos espectros de emissão do sistema EuZ_{gel} em função do tempo de coleta das impressões digitais.

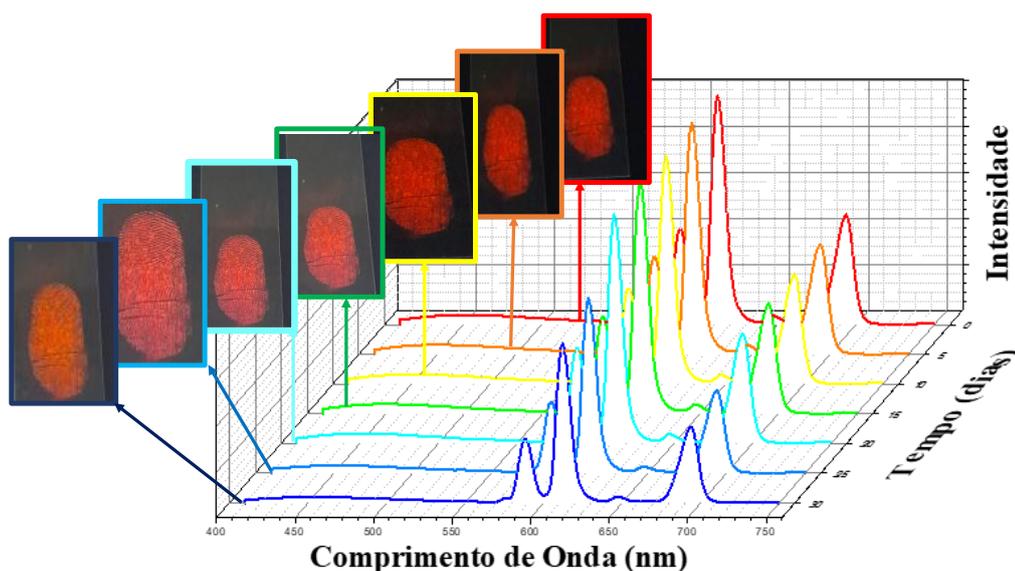
Dias	0	5	10	15	20	25	30
R02	3,87	3,11	2,32	2,01	0,81	0,42	0,11

Fonte: O autor (2022).

Os espectros acerca do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ é apresentado na figura 51 e, de maneira análoga aos parâmetros de estudo utilizados para o sistema EuZ_{gel} , foram monitorados o perfil de luminescência por 30 dias, sendo então colhidas as respostas espectrais e registros visuais das impressões coletadas. No primeiro registro, apresentando sempre o melhor cenário espectral e visual, onde não há, imediatamente intercorrências por umidade e particulados que sejam capazes de suprimir a luminescência sobre a impressão digital. Os contornos dérmicos e as intensidades espectrais observadas na aplicação do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ são praticamente inalteradas durante os 25 primeiros dias.

As características deste sistema como: estabilidade química e térmica, unidas ao fato de o substrato de deposição da impressão digital ser praticamente inerte aos efeitos atmosféricos e, portanto, preservando a estrutura das impressões digitais permitiram que, mesmo com a diminuição das linhas espectrais características aos compostos contendo Eu^{3+} fosse possível identificar os pontos elementares da impressão padrão. Deste modo, pode-se dizer que, há uma atuação eficiente do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ como agente revelador de impressões digitais latentes, e que este é potencialmente aplicável em estudos de datação, tendo em vista a preservação da sua luminescência em função do tempo.

Figura 51 - Espectros de emissão das impressões digitais reveladas pelo sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, monitoradas em um período de 30 dias ($\lambda_{\text{ex}}=395 \text{ nm}$).



Fonte: O autor (2022).

As respostas quantitativas, fazendo uso da correlação das intensidades espectrais (R02) são apresentadas na tabela 17 e através dela é notado o comportamento do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ em função do tempo. Estas respostas endossam as análises verificadas por microscopia óptica e espectros de fotoluminescência, que traduzem a eficiência do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ de atuar como agente revelador de linhas papilares.

Tabela 17 - Valores de R02 dos espectros de emissão do sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ em função do tempo de coleta das impressões digitais.

Dias	0	5	10	15	20	25	30
R02	9,62	8,22	8,14	7,46	7,40	3,52	2,47

Fonte: O autor (2022).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Este trabalho apresentou as rotas para obtenção de polimorfos luminescentes através da combinação de Eu^{3+} e zwitterión 3-(1metilimidazólio-1-il) butano-1-sufonato. As rotas se mostraram eficientes e de execução eficiente, sintetizando compostos com elevada luminescência à luz visível e alta intensidade nos espectros de emissão;

Os compostos apresentaram boa estabilidade térmica em suas respectivas estruturas à temperatura ambiente e, quando comparadas as duas formas (cristalina e gel), a primeira se mostrou termicamente mais resistente à temperatura, devido ao empacotamento molecular, fato não apresentado na forma de gel;

Aos complexos, foram atribuídas bandas de absorção centradas em 301 nm e 214 nm, para as estruturas gel e cristalina. Diferenciadas da absorção do zwitterión, 288 nm, evidenciando a coordenação do íon európio pelo ligante;

A coordenação também foi estimada pelos espectros de FTIR, mostrando alargamentos de bandas em 1009 cm^{-1} , atribuído à ligação S-O e em 1294 cm^{-1} , relacionado à S=O. que por sua vez, foram ratificados pela espectroscopia Raman;

As micrografias obtidas ao longo do tempo, representando a transição da fase gel para a fase cristalina, mostraram a formação de cristais regulares, com característica cristalina identificada pela técnica de DRX e luminescência acentuada a medida que a cristalização é alcançada (comprovada pelos modelos teóricos de intensidade) estima que a intensidade luminosa cresce à medida que o sistema cristalino vai alcançando empacotamento tridimensional;

A estrutura proposta através do modelo RM1 infere sobre o número de coordenação igual a 9 para ambas as estruturas e, pelos parâmetros de Judd-Ofelt estima que a estrutura 1 seja a que mais corresponde à estrutura dos materiais sintetizados;

Os cálculos para as transferências de carga apontaram para taxas de decaimento radiativos superiores para o sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$, estimado em aproximadamente 17 vezes superior àquelas apresentadas pelo sistema gel, sendo este um fator importante para o que descreve sobre a luminescência dos sistemas.

O sistema EuZ_{gel} foi capaz de aderir à substrato de vidro e de fita crepe, formando filmes finos de, preservando seu perfil espectroscópico de emissão e apresentando comportamento de gel e perfil newtoniano pela técnica de reologia ($G' > G''$). Tal comportamento permitiu depositar o sistema gelificado e coletar IDL's para revelação de pontos padrão de um polegar verticilo, apresentando resolução de leitura até o décimo dia de deposição da impressão digital;

O sistema $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ aplicado a agente revelador de IDL's mostrou-se eficiente pela técnica clássica de pulverização por pincel, apresentando resolução de leitura até o último dia (trigésimo) estimado no trabalho a fazer as identificações dos pontos característicos papilares, comprovados pela obtenção dos espectros de emissão do material sobre as linhas digitais.

6.2 Perspectivas

A partir dos resultados explanados neste trabalho, ainda poderá ser possível de executar as seguintes propostas:

- Determinar com base nos espectros de gadolínio, os níveis de energia singleto/tripletto do zwitterión;
- Replicar a síntese e suas respectivas técnicas de caracterização à sistemas complexados com outros íons com emissões na região visível Tb^{3+} ; Yb^{3+} ; Sm^{3+} e Gd^{3+} ;
- Avaliar a cinética de crescimento dos cristais;
- Obtenção de imagens hiperespectrais na região do Infravermelho próximo associados à técnicas de quimiometria para análises de concentração dos compostos luminescentes sobre os contornos papilares;
- Estudar o caráter de ligação revelador-impressão digital para ambos os sistemas;
- Explorar de forma quantitativa o caráter de absorção de umidade ao longo do tempo das impressões digitais pela técnica de FTIR;
- É de suma importância a caracterização do zwitterión cristalizado, bem como do composto cristalino $\text{EuZ}_{\text{cristal}}$ por Difração de raios-X por monocristal, na tentativa de revelar o grupo cristalino e parâmetros de rede do material obtido.

REFERÊNCIAS

- ALKAN, Cemil et al. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 1, p. 143-147, 2009.
- ANDERSON, Jared L. et al. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 47, p. 14247-14254, 2002.
- ARAÚJO, Daniela Oliveira et al. Scientific evidence of forensic dentistry related to techniques of human identification by bite marks. **Revista da AcBO-ISSN 2316-7262**, v. 10, n. 1, 2021.
- ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5-6, p. 487-505, 2010.
- BARBOSA, J. et al. Comparison between capillary electrophoresis, liquid chromatography, potentiometric and spectrophotometric techniques for evaluation of pKa values of zwitterionic drugs in acetonitrile–water mixtures. **Analytica Chimica Acta**, v. 437, n. 2, p. 309-321, 2001.
- BARROS, Ivoneide de Carvalho Lopes. Síntese e estudo espectroscópico de complexos de europio (III) de 3-amilamido-ácido-picolínicos. 2000. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco.
- BENDER, Jessica L. et al. Site-isolated luminescent europium complexes with polyester macroligands: Metal-centered heteroarm stars and nanoscale assemblies with labile block junctions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 29, p. 8526-8527, 2002.
- BERLMAN, Isadore. **Energy transfer parameters of aromatic compounds**. Elsevier, 2012.
- BERNARDES, Yasmim Rafaella Caixeta Pinto et al. Síntese, caracterização e investigação da propriedade luminescente do ZnO e do ZrO₂ dopados com európio e suas aplicações na ciência forense. 2018.
- BLANZAT, B. et al. Transition probabilities of europium (III) in zirconium and beryllium fluoride glasses, phosphate glass, and pentaphosphate crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 185-192, 1980.

- BLOM, Martine N. et al. Stepwise solvation of an amino acid: the appearance of zwitterionic structures. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 31, p. 7309-7316, 2007.
- BRANCO, L. C. Líquidos iônicos: Aplicações e perspectivas futuras. **Química**, v. 39, p. 15, dezembro 2015. ISSN 139.
- BÜNZLI, Jean-Claude G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. **Accounts of chemical research**, v. 39, n. 1, p. 53-61, 2006.
- BÜNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, Claude. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.
- CABAÇO, M. Isabel et al. Solubility of CO₂ in 1-butyl-3-methyl-imidazolium-trifluoroacetate ionic liquid studied by Raman spectroscopy and DFT investigations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 13, p. 3538-3550, 2011.
- CHEN, Yuehua et al. Selective separation of scandium (III) from rare earth metals by carboxyl-functionalized ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 178, p. 261-268, 2017.
- CHIAO, Yu-Hsuan et al. Application of Zwitterions in Forward Osmosis: A Short Review. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 583, 2021.
- CHIAO, Yu-Hsuan et al. Zwitterion augmented polyamide membrane for improved forward osmosis performance with significant antifouling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 316-325, 2019.
- COTTON, Simon. **Lanthanide and actinide chemistry**. John Wiley & Sons, 2013.
- CROXTON, Ruth S. et al. Variation in amino acid and lipid composition of latent fingerprints. **Forensic Science International**, v. 199, n. 1-3, p. 93-102, 2010.
- DA COSTA SILVA, Allan David et al. Síntese de complexos de európio para aplicação como marcadores luminescentes em criminalística. In: **VII CONNEPI-Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. 2012.
- DA LUZ, Leonis L. et al. Controlling the energy transfer in lanthanide–organic frameworks for the production of white-light emitting materials. **CrystEngComm**, v. 16, n. 30, p. 6914-6918, 2014.

- DA LUZ, Leonis Lourenço. Uso de epitaxia em fase líquida na obtenção de redes de coordenação heteroestruturadas contendo íons lantanídeos. 2014. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco.
- DA SILVA, Sergio Francisco Serafim Monteiro. Forensic Anthropology and Archaeology in Brazil. **Biological Anthropology of Latin America**, p. 31, 2017.
- DANELON, Christophe et al. Interaction of zwitterionic penicillins with the OmpF channel facilitates their translocation. **Biophysical journal**, v. 90, n. 5, p. 1617-1627, 2006.
- DATTA, Ashim K. et al. **Advances in fingerprint technology**. CRC press, 2001.
- DE ASSIS, Suelle GF et al. Design of new europium-doped luminescent MOFs for UV radiation dosimetric sensing. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 276, p. 309-318, 2019.
- DE LA TORRE, Edison Lima. La Eficacia del Sistema Vucetich sobre el Análisis de ADN en un Caso de Identificación. **Skopein: La justicia en manos de la Ciencia**, n. 9, p. 5, 2015.
- DE SA, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.
- DE SOUZA, Marco Antonio et al. Friction ridge analysis in disaster victim identification (DVI): Brazilian case studies. **Forensic Sciences Research**, p. 1-7, 2021.
- DEXTER, David L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953.
- DIAS JÚNIOR, Lauro Camargo; NOVO, João Batista Marques. Software para simulação de mecanismo de supressão da luminescência: modelo cinético de Stern-Volmer. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 361-366, 2014.
- DONG, K. et al. Multiscale Studies on Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6636–6695, 2017.
- DONG, Xiang-Yang et al. Red fluorescent carbon dot powder for accurate latent fingerprint identification using an artificial intelligence program. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 26, p. 29549-29555, 2020.
- DUPONT, Jairton. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 341-350, 2004.

- DUTRA, José Diogo L. et al. Europium luminescence: electronic densities and superdelocalizabilities for a unique adjustment of theoretical intensity parameters. **Scientific reports**, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2015.
- EL FOUJJI, Laila et al. Solid-state zwitterionic tautomerization of 2-((5-methyl-1H-pyrazol-3-yl) methyl)-1H-benzimidazole: Synthesis, characterization, DFT calculation and docking studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1235, p. 130231, 2021.
- FAULDS, Henry. Poroscopy: the Scrutiny of Sweat-pores for Identification. **Nature**, v. 91, n. 2286, p. 635-636, 1913.
- FAUSTINO, Wagner M. et al. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **Journal of luminescence**, v. 137, p. 269-273, 2013.
- FERRAZ, Ricardo et al. Antitumor Activity of Ionic Liquids Based on Ampicillin. **ChemMedChem**, v. 10, n. 9, p. 1480-1483, 2015.
- FERREIRA, Janilson Alves. Sistemas híbridos luminescentes à base de lantanídeos trivalentes e zwitterion para aplicação em dispositivos emissores de luz. 2018. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco.
- FILHO, M. A. M.; Dutra, J. D. L.; Cavalcanti, H. L. B.; Rocha, G. B.; Simas, A. M.; Freire, R. O. RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. **J. Chem. Theory Comput.** 10 (8), 3031–3037, 2014.
- FÖRSTER, Th. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, p. 7-17, 1959.
- FREEMAN, Arthur J.; DESCLAUX, J. P. Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 12, n. 1, p. 11-21, 1979.
- FRITZ, Patrick et al. Preliminary investigations into a commercial thermal fingerprint developer for the visualisation of latent fingerprints on paper substrates. **Journal of Forensic Identification**, 2014.
- GAI, Yan-Li et al. Extremely stable europium-organic framework for luminescent sensing of Cr 2 O 7 2- and Fe 3+ in aqueous systems. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 35, p. 12051-12055, 2018.

- GALLAGHER, S. et al. Temperature and pH triggered release characteristics of water/fluorescein from 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate based ionogels †. p. 4613–4615, 2013.
- GHUBISH, Z. et al. Novel red photoluminescence sensor based on Europium ion doped calcium hydroxy stannate $\text{CaSn}(\text{OH})_6$: Eu^{3+} for latent fingerprint detection. **Journal of Molecular Structure**, v. 1207, p. 127840, 2020.
- GLIŃSKA, Patrycja et al. The Synthesis of Poly (Vinyl Alcohol) Grafted with Fluorinated Protic Ionic Liquids Containing Sulfo Functional Groups. **Molecules**, v. 26, n. 14, p. 4158, 2021.
- GUANGHUAN, L. I. et al. Preparation and luminescent properties of CaAl_2O_4 : Eu^{3+} , R^{+} ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors. **Journal of rare earths**, v. 28, n. 1, p. 22-25, 2010.
- HAI, Jun et al. Smart responsive luminescent aptamer-functionalized covalent organic framework hydrogel for high-resolution visualization and security protection of latent fingerprints. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 47, p. 44664-44672, 2019.
- HASEGAWA, Takeshi et al. Organic–inorganic hybrid material as zwitterion: Synthesis and structure of terminal ammonium ions-containing organosilyl species supported on mono-lacunary Dawson polyoxometalate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1416-1419, 2007.
- HELLER, Anne et al. Complexation of europium (III) with the zwitterionic form of amino acids studied with ultraviolet–visible and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. **Applied spectroscopy**, v. 64, n. 8, p. 930-935, 2010.
- ITO, Seigo et al. Bifacial dye-sensitized solar cells based on an ionic liquid electrolyte. **Nature Photonics**, v. 2, n. 11, p. 693-698, 2008.
- JAEHDE, Ulrich et al. Effect of an antacid containing magnesium and aluminum on absorption, metabolism, and mechanism of renal elimination of pefloxacin in humans. **Antimicrobial agents and chemotherapy**, v. 38, n. 5, p. 1129-1133, 1994.
- JAIN, Anil K. et al. On matching latent fingerprints. In: **2008 IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition Workshops**. IEEE, 2008. p. 1-8.
- JONES, Benjamin J. Microscopy in Forensic Sciences. In: **Springer Handbook of Microscopy**. Springer, Cham, 2019. p. 1507-1524.

JUDD, Brian R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical review*, v. 127, n. 3, p. 750, 1962.

KASPRZYCKA, Ewa et al. Contribution of Energy Transfer from the Singlet State to the Sensitization of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence by Sulfonylamidophosphates. **Chemistry–A European Journal**, v. 23, n. 6, p. 1318-1330, 2017.

KOKORIN, Alexander et al. Ionic liquids: theory, properties, new approaches. **Intech: Zagreb**, Croatia, 2011.

KUMAR, Pawan; DWIVEDI, Jaya; GUPTA, Bipin Kumar. Highly luminescent dual mode rare-earth nanorod assisted multi-stage excitable security ink for anti-counterfeiting applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 48, p. 10468-10475, 2014.

LAKOWICZ, Joseph R. (Ed.). **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer science & business media, 2013.

LEHNINGER, Albert L.; NELSON, David L.; COX, Michael M. **Overhead Transparency Set for Lehninger Principles of Biochemistry 4th Ed**. WH Freeman, 2004.

LIN, Joseph CY et al. Carboxylic acid functionalized imidazolium salts: sequential formation of ionic, zwitterionic, acid-zwitterionic and lithium salt-zwitterionic liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 8110-8121, 2011.

LIS, S. et al. Energy transfer in solution of lanthanide complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 150, n. 1-3, p. 233-247, 2002.

LIU, Li et al. Exploration of the use of novel SiO_2 nanocomposites doped with fluorescent Eu^{3+} /sensitizer complex for latent fingerprint detection. **Forensic science international**, v. 176, n. 2-3, p. 163-172, 2008.

LIU, Xiaogang et al. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 727-737, 2011.

LIU, Yao et al. Conjugated polymer zwitterions: efficient interlayer materials in organic electronics. **Accounts of chemical research**, v. 49, n. 11, p. 2478-2488, 2016.

LIZONDO, Mònica et al. Physicochemical properties of enrofloxacin. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 15, n. 12, p. 1845-1849, 1997.

- LORPHENSRI, Oranuj et al. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. **Water research**, v. 40, n. 7, p. 1481-1491, 2006.
- LU, Peng et al. Understanding effect of molecular structure of imidazole-based ionic liquids on catalytic performance for biomass inulin hydrolysis. **Molecular Catalysis**, v. 435, p. 24-32, 2017.
- MALKIN, Alexander Ya; ISAYEV, Avraam I. **Rheology: concepts, methods, and applications**. Elsevier, 2017.
- MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, v. 87, n. 1, p. 27-29, 1982.
- MALTA, O. L. et al. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, n. 4, p. 587-593, 1991.
- MALTA, O. L.; E SILVA, FR Gonçalves. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 11, p. 1593-1599, 1998.
- MARTINS, T. S. et al. Synthesis, characterization, spectroscopic study and thermal analysis of rare-earth picrate complexes with l-arginine. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 212-216, 2003.
- MARTINS, T. S. et al. Synthesis, characterization, spectroscopy and thermal analysis of rare earth picrate complexes with L-leucine. **Journal of thermal Analysis and calorimetry**, v. 86, n. 2, p. 351-357, 2006.
- MERUGA, Jeevan Manikyarao et al. Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 12, p. 2221-2227, 2014.
- MI, Yi-Fang et al. A novel route for surface zwitterionic functionalization of polyamide nanofiltration membranes with improved performance. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 311-320, 2015.
- NEESE, Frank. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

NIU, Aizhen et al. Light-scattering study of a zwitterionic polycarboxybetaine in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 33, n. 9, p. 3492-3494, 2000.

NODARI-JUNIOR, Rudy José et al. Impressões digitais para diagnóstico em saúde: validação de protótipo de escaneamento informatizado. **Revista de Salud Pública**, v. 10, p. 767-776, 2008.

NOOMNARM, Ulai; CLEGG, Robert M. Fluorescence lifetimes: fundamentals and interpretations. **Photosynthesis research**, v. 101, n. 2-3, p. 181-194, 2009.

O'BRIEN, R. N.; DIEKEN, F. P. Interferometric investigation of the polarographic maxima. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 17, p. 2651-2655, 1970.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The journal of chemical physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.

PASSOS, Luan F. et al. Evaluation and characterization of algal biomass applied to the development of fingermarks on glass surfaces. **Australian Journal of Forensic Sciences**, p. 1-10, 2020.

PAUL, Aniruddha; MANDAL, Prasun Kumar; SAMANTA, Anunay. How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate,[bmim][PF₆]. **Chemical Physics Letters**, v. 402, n. 4-6, p. 375-379, 2005.

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

PERRIN, J.; Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences. 184, 1097. 1927.

PITHON, Matheus Melo et al. Soft tissue thickness in young north eastern Brazilian individuals with different skeletal classes. **Journal of forensic and legal medicine**, v. 22, p. 115-120, 2014.

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E. Phase transformations in metals and alloys (revised reprint). **CRC press**, 2009.

- PRABHA, E. Arockia Jeya Yasmi et al. Structural, quantum chemical, vibrational and thermal studies of a hydrogen bonded zwitterionic co-crystal (nicotinic acid: pyrogallol). **Journal of Molecular Structure**, v. 1129, p. 113-120, 2017.
- QIAO, Y. et al. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6881–6928, 2017.
- RAMOS, Talita Jordanna de Souza et al. Carboxyl-functionalized ionic liquids: synthesis, characterization and synergy with rare-earth ions. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 23, p. 6270-6279, 2018.
- RAMOS, Talita JS et al. Photostable soft materials with tunable emission based on sultone functionalized ionic liquid and lanthanides ions. **Journal of Luminescence**, v. 209, p. 208-216, 2019.
- RAMYA, A. R. et al. Highly luminescent and thermally stable lanthanide coordination polymers designed from 4-(dipyridin-2-yl) aminobenzoate: efficient energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a mixed lanthanide coordination compound. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 16, p. 8818-8826, 2012.
- RIDLEY, Joan E.; ZERNER, Michael C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap: benzene, pyridine and the diazines. **Theoretica chimica acta**, v. 42, n. 3, p. 223-236, 1976.
- RODRIGUES, C. V. et al. Unusual photoluminescence properties of the 3D mixedlanthanide–organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 16, 14858–14866 (2014)
- ROSA, Bruno N. da et al. Microwave Assisted Synthesis of Thiocarbamoylpyrazoles and Application as an Alternative Latent Fingerprint Developers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1327-1331, 2020.
- ROSS-MURPHY, SIMON B. Rheological characterisation of gels 1. **Journal of texture studies**, v. 26, n. 4, p. 391-400, 1995.
- ROUX, Claude et al. Evaluation of 1, 2-indanedione and 5, 6-dimethoxy-1, 2-indanedione for the detection of latent fingerprints on porous surfaces. **Journal of Forensic Science**, v. 45, n. 4, p. 761-769, 2000.

- ROUSELL, Jesse LC; YAGHI, Omar M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and mesoporous materials**, v. 73, n. 1-2, p. 3-14, 2004.
- RUDNICK, G. et al. Zwitterionic and anionic forms of a serotonin analog as transport substrates. **Journal of Biological Chemistry**, v. 264, n. 25, p. 14865-14868, 1989.
- SHAHI, Praveen K. et al. A strategy to achieve efficient dual-mode luminescence in lanthanide-based magnetic hybrid nanostructure and its demonstration for the detection of latent fingerprints. **Journal of colloid and interface science**, v. 491, p. 199-206, 2017.
- SIGMAN, David S. et al. Targeted chemical nucleases. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, n. 3, p. 98-104, 1993.
- SILVA, Bruna Daniella Souza. Importância da Perícia Papiloscópica em Laboratório para a Investigação Policial em Casos do Estado de Goiás, no Brasil. **Brazilian Journal of Forensic Sciences, Medical Law and Bioethics**, v. 10, n. 2, p. 130-146, 2021.
- SKOOG, Douglas A. et al. Fundamentals of analytical chemistry. **Nelson Education**, 2013.
- SOUKUP-HEIN, Renee J.; WARNKE, Molly M.; ARMSTRONG, Daniel W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 145-168, 2009.
- SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, 2012.
- SRIVASTAVA, V. et al. Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 244, p. 340-352, 2017.
- STEWART, J. J. P. MOPAC2016, Version: 18.117 L. **Stewart Computational Chemistry**, CO, Colorado Springs: USA, 2016.
- STUMPF, Thorsten; BOLTE, Michael. Tetraaquatrinitratoeuropium (III) dihydrate. **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online**, v. 57, n. 2, p. i10-i11, 2001.
- SUDIARTI, Tety et al. Sintesis Selulosa Suksinat dalam Cairan Ion 1-Butil-3-Metilimidazolium Klorida ([BMIM] CL) dengan Metode Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS) dan Penentuan Derajat Substitusinya. **Jurnal Kimia Terapan Indonesia (Indonesian Journal of Applied Chemistry)**, v. 18, n. 01, p. 56-61, 2016.

- TAO, Yongzhen et al. Rheological behavior and microstructure of release-controlled hydrogels based on xanthan gum crosslinked with sodium trimetaphosphate. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p.923-933, jan. 2016.
- VICIOSA, M. T. et al. Dipolar motions and ionic conduction in an ibuprofen derived ionic liquid. **Chemical Physics**, v. 17, n. 37, p. 24108-24120, 2015.
- VOET, Donald; VOET, Judith G. Biochemistry. 2011.
- WANG, Chan et al. Rapid visualization of latent fingerprints with color-tunable solid fluorescent carbon dots. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 35, n. 3, p. 1700387, 2018.
- WANG, Qi et al. Stabilizing the α -phase of CsPbI₃ perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films. **Joule**, v. 1, n. 2, p. 371-382, 2017.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214-217, 1942.
- WELTON, T - Ionic liquids in catalysis - **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n.21-24, p.2459-2477, [S.I.], 2004.
- WELTON, Thomas. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1996.
- WEN, Guo-Xuan et al. An ultrastable europium (III)–organic framework with the capacity of discriminating Fe²⁺/Fe³⁺ ions in various solutions. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 20, p. 10114-10117, 2016.
- WHITE, Emil H. et al. Chemiluminescence of luminol: The chemical reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 5, p. 940-941, 1964.
- WU, Jing et al. A β -diketonate– europium (III) complex-based time-gated luminescence probe for selective visualization of peroxynitrite in living cells. **Optical Materials**, v. 77, p. 170-177, 2018.
- WU, W.-M. et al. Stereoisomers of N-substituted soft anticholinergics and their zwitterionic metabolite based on glycopyrrolate–syntheses and pharmacological evaluations. **Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 63, n. 3, p. 200-209, 2008.

- XU, Jing et al. Cobinding of pharmaceutical compounds at mineral surfaces: mechanistic modeling of binding and cobinding of nalidixic acid and niflumic acid at goethite surfaces. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 20, p. 11617-11624, 2017.
- XU, Jun et al. Dual-mode, color-tunable, lanthanide-doped core-shell nanoarchitectures for anti-counterfeiting inks and latent fingerprint recognition. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35294-35304, 2019.
- YANG, Ruiqin; LIAN, Jie. Studies on the development of latent fingerprints by the method of solid-medium ninhydrin. **Forensic science international**, v. 242, p. 123-126, 2014.
- YOSHIZAWA-FUJITA, Masahiro et al. Low-melting zwitterion: effect of oxyethylene units on thermal properties and conductivity. **Chemical Communications**, v. 47, n. 8, p. 2345-2347, 2011.
- YU, Xiao et al. Investigation of low concentration SO₂ adsorption performance on different amine-modified Merrifield resins. **Atmospheric Pollution Research**, v. 10, n. 2, p. 404-411, 2019.
- ZHANG, Jin-Long et al. A luminescent thermometer based on linearly thermo-responsive copolymer and polyoxometalates. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1113-1118, 2019.
- ZHANG, Jun et al. Platelet adhesive resistance of segmented polyurethane film surface-grafted with vinyl benzyl sulfo monomer of ammonium zwitterions. **Biomaterials**, v. 24, n. 23, p. 4223-4231, 2003.
- ZHANHENG, C. H. E. N. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of rare earths**, v. 29, n. 1, p. 1-6, 2011.
- ZHENG, Xiaopeng et al. Dual functions of crystallization control and defect passivation enabled by sulfonic zwitterions for stable and efficient perovskite solar cells. **Advanced Materials**, v. 30, n. 52, p. 1803428, 2018.
- ZHOU, Fan et al. Transparent and luminescent ionogels composed of Eu³⁺-coordinated ionic liquids and poly (methyl methacrylate). **Luminescence**, v. 30, n. 8, p. 1303-1307, 2015.
- ZHU, Shishu et al. Co-transport and retention of zwitterionic ciprofloxacin with nano-biochar in saturated porous media: Impact of oxidized aging. **Science of The Total Environment**, v. 779, p. 146417, 2021.

ZUR, Moran et al. The low/high BCS permeability class boundary: physicochemical comparison of metoprolol and labetalol. **Molecular pharmaceutics**, v. 11, n. 5, p. 1707-1714, 2014.