



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PEDRO HENRIQUE TAVARES SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO
EM IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

RECIFE

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PEDRO HENRIQUE TAVARES SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO
EM IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

TCC apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal de Pernambuco, Campus Recife, para a conclusão da disciplina obrigatória QF558- Trabalhos Dirigidos em Química 2.

Orientador(a): Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

RECIFE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Tavares Sousa, Pedro Henrique.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO PARA
APLICAÇÃO EM IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES / Pedro Henrique
Tavares Sousa. - Recife, 2025.

87 : il., tab.

Orientador(a): Marcella Auxiliadora de Melo Lucena

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Química - Bacharelado,
2025.

Inclui referências, apêndices.

1. Química forense. 2. Impressões Digitais. 3. UPConversion. I. Melo
Lucena, Marcella Auxiliadora de . (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

PEDRO HENRIQUE TAVARES SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ZINCO PARA APLICAÇÃO
EM IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

TCC apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal de Pernambuco, Campus Recife, para a conclusão da disciplina obrigatória QF558-Trabalhos Dirigidos em Química 2.

Aprovado em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dr^a. Marcella Auxilidora de Melo Lucena (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^o. Msc. Diego Flosi Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me abençoa todos os dias e me guia nos caminhos da bondade, positividade e prosperidade.

A minha mãe, Jalda Maria, por minha educação, apoio e incentivo durante minha jornada profissional e acadêmica. As minhas tias, Maria Bernadete, Maria de Lourdes e Geralda por me ajudar a construir este caminho de sucesso.

A minha esposa, Renata, e minha filha, Lorena, por serem meu porto seguro onde encontro apoio, amor e incentivo todos os dias.

A minha orientadora, Marcela, por ter desempenhado um papel importantíssimo na minha trajetória como profissional e sempre estar disposta a ajudar e compreender os acertos e dificuldades encontrados no decorrer neste trabalho.

Aos meus grandes amigos, por compartilhar vivências positivas e trocas significativas para construção da minha carreira profissional.

Ao meu grupo de pesquisa, por todas as dificuldades superadas e dúvidas sanadas durante minha trajetória.

Aos professores, Viviane Khoury, Helen Khoury, Pedro Guzzo e Severino Alves, pelo apoio nos laboratórios e nas análises necessárias para construção deste trabalho.

RESUMO

As impressões digitais são vestígios únicos usados para identificar os seres humanos no dia-a-dia. Em cenas de crime, o tipo mais frequentemente analisado é o das impressões não visíveis, conhecidas como impressões digitais latentes (IDLs). Neste caso, podem ser utilizados materiais luminescentes capazes de aderir aos resíduos das digitais e, por estimulação luminosa, emitir luz visível. O aluminato de zinco dopado com íons lantanídeos (Ln) é fósforo inorgânico que se destaca por sua estabilidade química, fácil produção e capacidade de incorporação dos dopantes. Neste trabalho, o $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Ln}^{3+}$ foi sintetizado pela combustão utilizando ureia como combustível. Foram estudados três tipos de dopagem em diferentes concentrações: (1) térbio, (2) érbio e itérbio e (3) térbio, érbio e itérbio. A caracterização do material por DRX confirmou a produção da estrutura cristalina do aluminato de zinco para todas as amostras, apesar de mostrar também a formação de fases cristalinas secundárias nas amostras com maior teor de dopante. As micrografias de MEV revelaram partículas aglomeradas, com morfologia irregular e cavidades típicas do processo de combustão. Os espectros de emissão de luz apresentaram as linhas de emissão típicas do Tb^{3+} e do Er^{3+} para as amostras dopadas apenas com Tb^{3+} (545 e 490 nm), ou com Er^{3+} e Yb^{3+} (670 e 555 nm), respectivamente. Porém, as amostras dopadas simultaneamente com Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} (3) apresentaram supressão da luminescência, o que impossibilitou sua aplicação como revelador de IDL. As amostras dopadas apenas com o íon térbio mostraram potencial para a aplicação proposta, embora seja necessário reduzir a granulometria do material, idealmente para a faixa nanométrica. Isso porque nos testes de empoamento, tanto em IDLs sebáceas como em naturais, o material apresentou baixa seletividade as cristas devido ao tamanho elevado das partículas e aglomerados, o que resultou em pouca definição dos padrões papilares sob luz UV. Nos ensaios de excitação no infravermelho próximo (NIR), as amostras dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} exibiram emissão vermelha, porém a visualização das digitais foi limitada pela pequena área iluminada pelo feixe colimado do laser. Assim, embora os materiais apresentem luminescência relevante, sua aplicação forense ainda requer melhorias morfológicas e instrumentais para aumentar o contraste e a seletividade na revelação de IDLs.

Palavras-chave: *upconversion*, *downconversion*, luminescência, difração de raios X, lantanídeos.

ABSTRACT

Fingerprints are unique traces used to identify humans in everyday life. In crime scenes, the most frequently analyzed type is that of non-visible prints, known as latent fingerprints (LDIs). In this case, luminescent materials capable of adhering to fingerprint residues and emitting visible light through light stimulation can be used. Zinc aluminate doped with lanthanide ions (Ln) is an inorganic phosphorus that stands out for its chemical stability, ease of production, and ability to incorporate dopants. In this work, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ was synthesized by combustion using urea as fuel. Three doping types were studied at different concentrations: (1) terbium, (2) erbium and ytterbium, and (3) terbium, erbium, and ytterbium. XRD characterization of the material confirmed the production of the zinc aluminate crystalline structure for all samples, although it also showed the formation of secondary crystalline phases in samples with higher dopant content. SEM micrographs revealed agglomerated particles with irregular morphology and cavities typical of the combustion process. Light emission spectra showed the typical emission lines of Tb^{3+} and Er^{3+} for samples doped only with Tb^{3+} (545 and 490 nm), or with Er^{3+} and Yb^{3+} (670 and 555 nm), respectively. However, samples doped simultaneously with Tb^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+} (3) showed suppression of luminescence, which made their application as an IDL developer impossible. Samples doped only with the terbium ion showed potential for the proposed application, although it is necessary to reduce the particle size of the material, ideally to the nanometric range. This is because in powdering tests, both in sebaceous and natural IDLs, the material showed low selectivity to ridges due to the large size of the particles and agglomerates, which resulted in poor definition of papillary patterns under UV light. In near-infrared (NIR) excitation assays, samples doped with Er^{3+} and Yb^{3+} exhibited red emission, but the visualization of fingerprints was limited by the small area illuminated by the collimated laser beam. Thus, although the materials exhibit relevant luminescence, their forensic application still requires morphological and instrumental improvements to increase contrast and selectivity in the revelation of latent fingerprints.

Keywords: upconversion, downconversion, luminescence, X-Ray diffraction, lanthanides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Impressões digitais latentes.....	15
Figura 2 - Estrutura cristalina do ZnAl_2O_4 espinélio normal.....	21
Figura 3 - Defeitos provocados pela incorporação de impurezas na matriz.....	22
Figura 4 - Relação entre a proporção entre agente redutor e agente oxidante e a temperatura.....	25
Figura 5 – Diagrama de energia do íon térbio.....	29
Figura 6 - Representação esquemática do efeito antena. (S= estado singlete fundamental; T_1 =estado excitado tripleto; A=Absorção; F=Fluorescência; P=Fosforescência; CIS=Cruzamento intersistema; TE=Transferência de energia; CI=Conversão interna; E=Energia).....	31
Figura 7 – Representação esquemática dos processos de <i>downconversion</i> , em que I e II representam os íons.....	32
Figura 8 – Representação esquemática dos processos de <i>upconversion</i> , onde cada diagrama de nível de energia representa um íon.....	34
Figura 9 – Representação do diagrama de níveis de energias para alguns íons de lantanídeos.....	36
Figura 10 – Espectro de excitação e emissão luminescente do aluminato de zinco dopado com térbio (a) e (b) tempo de decaimento quando excitado no UV e na emissão 542 nm.....	37
Figura 11 – Diagrama dos níveis de energia do aluminato de zinco dopado com itérbio e érbio (a) e (b) espectro de emissão luminescente excitado a 980 nm.....	38
Figura 12 – Formação do gel (a) e chama do processo de combustão (b).....	43
Figura 13 – Material pós combustão (a), pó macerado (b) e processos de sinterização (c).....	44
Figura 14 – Etapas do uso do aluminato de zinco como revelador digital.....	46
Figura 15 – Difratogramas do aluminato de zinco dopado com lantanídeos e o padrão.....	48
Figura 16 – Micrografias obtidas por MEV das formas irregulares de amostras não sinterizadas (experimento8).....	50

Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV de amostras não sinterizadas (experimento 8).....	51
Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV após tratamento térmico das amostras (experimento 8).....	52
Figura 19 – Espectro de excitação e emissão do aluminato de zinco dopado com térbio com (a) 0,05% e (b) 0,025% de térbio.....	54
Figura 20 – Espectros de emissão do aluminato de zinco dopado com (a) 0,025% Er^{3+} e 0,05% Yb^{3+} e (b) 0,05% Er^{3+} e 0,10% Yb^{3+} , quando excitadas no NIR (980 nm).....	56
Figura 21 – Espectros de emissão do aluminato de zinco com (a) 0,05% Tb^{3+} , 0,05% Er^{3+} e 0,1% Yb^{3+} , (b) 0,025% Tb^{3+} , 0,025% Er^{3+} e 0,05% Yb^{3+} , (c) 0,0175% Tb^{3+} , 0,0175% Er^{3+} e 0,025% Yb^{3+} e (d) 0,075% Tb^{3+} , 0,075% Er^{3+} e 0,15% Yb^{3+} , quando excitadas no UV.....	57
Figura 22 - Espectros de emissão do aluminato de zinco com (a) 0,05% Tb^{3+} , 0,05% Er^{3+} e 0,1% Yb^{3+} , (b) 0,025% Tb^{3+} , 0,025% Er^{3+} e 0,05% Yb^{3+} , (c) 0,0175% Tb^{3+} , 0,0175% Er^{3+} e 0,025% Yb^{3+} e (d) 0,075% Tb^{3+} , 0,075% Er^{3+} e 0,15% Yb^{3+} , quando excitadas no NIR (980 nm).....	58
Figura 23 - Deposição do aluminato de zinco dopado com térbio.....	59
Figura 24 – Imagem das impressões digitais sebáceas reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registrada sob luz branca.....	60
Figura 25 – Imagem das impressões digitais sebáceas reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registrada sob luz UV.....	60
Figura 26 – Comparação entre uma IDL sebácea revelada com aluminato de zinco dopado com térbio: registrada sob luz branca (imagem superior) e sob luz UV em 254 nm (imagem inferior).....	61
Figura 27 - Imagem das IDLs naturais reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio sob luz visível.....	62
Figura 28 – Imagem das IDLs reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio registrado sob luz UV (254 nm).....	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Raios iônicos (Å) dos cátions utilizados neste trabalho para dopagem do ZnAl_2O_4 considerando os números de coordenação presentes na matriz (NC = 4 e NC = 6), segundo Shannon (1976).....	22
Tabela 2 - Estrutura eletrônica dos íons (Ln^{3+}).....	26
Tabela 3 – Quantidades molares dos dopantes.....	42
Tabela 4 – Massas dos dopantes para cada experimento.....	42
Tabela 5 – Massas dos reagentes para cada experimento.....	43
Tabela 6 – Estimulação dos diferentes sistemas luminescentes.....	46
Tabela 7 - Especificações dos dopantes, sistema luminescente e estimulação óptica.....	53

LISTA DE ABREVIACÕES

CDs	<i>Carbon Dots</i>
QDs	<i>Quantum Dots</i>
DC	Conversão Descendente
DF	Departamento de Física
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difracção de raios X
FCC	Cúbica de face centrada
IDL	Impressões digitais latentes
IDP	Impressões digitais patentes
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral
Ln	Lantanídeos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOFs	Redes Metalorgnicas
NIR	Infravermelho próximo, <i>Near-infrared</i>
QCs	Corte quântico
QDs	<i>Quantum Dots</i>
UC	Conversão ascendente
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. REVELADORES DE IDLs	15
2.2. ALUMINATO DE ZINCO	20
2.2.1. Síntese por combustão	23
2.3. LANTANÍDEOS	25
2.4. LUMINESCÊNCIA	28
2.4.1. Downconversion.....	28
2.4.2. Upconversion.....	33
2.4.3 Sistemas de luminescência	35
3. OBJETIVOS	40
3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. REAGENTES	41
4.2. SÍNTESE DO ALUMINATO DE ZINCO	41
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	44
4.3.1. Difração de raios X (DRX)	44
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.3.3 Espectroscopia de Luminescência	45
4.3.4 Viabilidade do aluminato de zinco como revelador digital	45
5. RESULTADOS.....	47
5.1 ASPECTOS GERAIS DA SÍNTESE DO ALUMINATO DE ZINCO	47
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	49
5.4. LUMINESCÊNCIA	53
5.5 APLICAÇÃO NA REVELAÇÃO DAS DIGITAIS LATENTES	59
6. CONCLUSÃO	65
7. PERSPECTIVAS.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1. INTRODUÇÃO

A impressão digital é um recurso físico biométrico muito utilizado para identificação pessoal devido a sua singularidade, imutabilidade, coletabilidade, classificabilidade, universalidade e facilidade de armazenamento. Este recurso está presente no cotidiano, seja para garantir acesso a edifícios, bancos, aplicativos em celulares e, até mesmo, como forma de auxiliar a resolução de casos criminais. Existe, basicamente, três tipos de impressões digitais: patentes (IDP), latentes (IDL) e plásticas. As impressões digitais patentes são aquelas visíveis a olho nu, enquanto as impressões digitais latentes são aquelas não visíveis a olhos nu, necessitando de técnicas de revelação e as plásticas são aquelas depositadas em superfícies maleáveis em relevo (CHÁVEZ *et al.* 2021; LIAN *et al.* 2020).

Entre as técnicas de revelação de digitais latentes, há os métodos físicos e químicos. O primeiro é um método clássico que se utiliza de pós com propriedades físicas que auxiliam no processo de revelação, podendo ser pós orgânicos, coloridos, luminescentes, magnéticos, metálicos e vapores de iodo. O segundo utiliza de reações químicas como os métodos da ninhidrina, nitrato de prata e cianoacrilato. Os métodos mais comuns usados em superfícies simples e de menor complexidade são os pós coloridos, pós-metálicos, ninhidrina e cianoacrilato, porém tem baixa seletividade quando usado em superfícies com resíduos e baixa sensibilidade nas técnicas de revelação (MELO *et al.* 2023).

Já em relação as superfícies complexas, como as porosas, escuras, refletivas, coloridas e com resíduos, os materiais luminescentes são utilizados por causa de suas emissões na região do visível do espectro eletromagnético (SHARMA *et al.* 2021; CHÁVEZ *et al.* 2021). Esses materiais podem ser de natureza orgânica, inorgânica ou híbrida. Os orgânicos são representados, essencialmente, pelos fósforos orgânicos (por exemplo pireno e fluoresceína) e, em grande maioria, apresentam desvantagens como alta degradação por estímulos de luz ou calor e baixa estabilidade química. Os híbridos, por sua vez, mostram características intermediárias entre os orgânicos e inorgânicos, e são representados por *Quantum Dots* (QDs), *Carbon Dots* (CDs) e redes metal-orgânicas (MOFs). Os QDs são representados, especialmente, por nanocristais de núcleo seleneto de cádmio com casca de sulfeto de zinco (CdSe/ZnS) que, geralmente, apresentam alta toxicidade devido à presença de alguns íons metálicos e síntese orgânica complexa. Já os CDs são representados mais

comumente por nanopartículas de glicose e citrato, que apresentam baixa intensidade e alta variabilidade no processo produtivo. Quanto as MOFs, utilizam de ligantes orgânicos (ácido tereftálico, ácido benzênico, por exemplo) e íons emissores de fótons de luz (európio, térbio, disprósio, etc), e precisam de sínteses complexas e tem baixa estabilidade em superfícies molhadas (SEN *et al.* 2025; AGARWAL *et al.* 2023; HUANGFU *et al.* 2021).

Já os inorgânicos consistem, basicamente, em óxidos dopados com íons lantanídeos, representados pelo aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) quando dopado com íons térbio, érbio, e európio, óxido de ítrio (Y_2O_3) quando dopado com íons de európio, e o óxido de gadolínio (Gd_2O_3) quando dopado com íons de térbio. Entre estes óxidos, o aluminato de zinco foi estudado por Barros *et al.* (2005) e se destacou devido a estabilidade térmica e química, não toxicidade, luminescência intensa, por permitir a incorporação de diversos tipos de íons lantanídeos e por ter rotas de produção simples, como por exemplo a síntese por combustão (PRIYA *et al.* 2020).

O aluminato de zinco dopado é produzido em pó, e uma vez depositado na superfície para aderência ao resíduo da digital, pode ser estimulado com fontes de luz ultravioleta (UV) ou infravermelho próximo (NIR), dependendo do tipo de íons lantanídeo presente e do tipo de excitação. Assim, o tipo e a concentração da dopagem fornecem as características de emissão de luz do material. Esses sistemas luminescentes atuam como conversores de fótons, a qual pode ser descendente (*downconversion*) ou ascendente (*upconversion*). O primeiro consiste na absorção de um fóton de alta energia (UV) e emissão de fótons de baixa energia. O segundo consiste na absorção de mais de um fóton de baixa energia (como na região do NIR) e emissão de fótons de alta energia. Estes fenômenos físicos auxiliam na revelação de digitais latentes ao serem estimulados opticamente (CHEN *et al.* 2023; JIANG *et al.* 2022).

Diante disso, a revelação das impressões digitais latentes ainda representa um desafio para comunidade científica atual, devido à necessidade de materiais luminescentes estáveis, seletivos, de baixo custo e eficientes em diferentes tipos de superfícies. Soma-se a isso o acesso limitado a métodos já consolidados e o alto custo de alguns materiais alternativos. Diante dessas limitações, o objetivo geral deste trabalho é investigar a síntese e desempenho do aluminato de zinco como revelador digital visando aumentar a eficiência da revelação em diferentes superfícies e aprimorar o alcance das técnicas aplicadas a IDLs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico aborda fundamentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, contemplando os pós luminescentes reveladores de impressões digitais, o aluminato de zinco, os íons lantanídeos e os principais conceitos de luminescência.

2.1. REVELADORES DE IDLs

As impressões digitais são padrões únicos de linhas de fricção presentes nas pontas dos dedos. A sua deposição pode se apresentar de forma visível a olho nu, invisível a olho nu e em superfícies maleáveis. Esses padrões podem ser deixados em superfícies como vestígios, e são muito utilizados como forma de identificação pessoal devido às suas características únicas e permanentes. As impressões digitais são formadas pelas cristas e vales presentes na superfície da pele, especialmente nas pontas dos dedos. A crista é formada pelas linhas proeminentes da impressão digital, representadas pelas linhas pretas da Figura 1, enquanto o vale corresponde às regiões entre cristas, representadas pelas áreas claras. Devido a sua estabilidade e unicidade, elas são usadas como ferramenta de identificação em sistemas de autenticação, investigações criminais, entre outras aplicações (SHARMA *et al.* 2021).

Figura 1: Impressões digitais latentes.



Fonte: Adaptado de Gomes *et al.* 2024.

Os vestígios de impressões digitais podem ser deixados nas superfícies através do contato com substâncias existentes no ambiente, por exemplo sangue e tinta, ou através das próprias substâncias que o corpo produz naturalmente. Essa excreção ocorre, principalmente, por glândulas sudoríparas écrinas e por glândulas sebáceas. As écrinas estão concentradas, principalmente, na região das mãos e têm como

principal função regular a temperatura do corpo humano por meio da excreção do suor, que é composto basicamente por água, proteínas, glicose, aminoácidos e ureia. As glândulas sebáceas estão concentradas nas regiões do rosto e do couro cabeludo, além de outras áreas ricas em folículos pilosos, e suas excreções são compostas basicamente por ceras, triglicerídeos e ácidos graxos saturados. Essas excreções, denominadas sebo, têm função de lubrificar e proteger a pele e os pelos. Embora não existam glândulas sebáceas na polpa dos dedos, resíduos sebáceos são comumente encontrados na região dos dedos devido ao costume de levar as mãos até o rosto e cabelos (GOULART, 2023). A composição das excreções afeta diretamente o processo de classificação, preservação, revelação e coleta das impressões digitais.

As impressões digitais são classificadas em patentes (IDP), latentes (IDL) e plásticas. A principal diferença entre os tipos de impressão digital se encontra em como são formadas na superfície. Enquanto as latentes são a partir do contato direto entre os dedos e a superfície, as patentes são originadas a partir do contato dos dedos com substâncias que “sujam” os dedos e, em seguida, essa sujeira é depositada na superfície com a forma de impressão digital. Por fim, a plástica é quando a superfície toma a forma das linhas de fricção. Além disso, as impressões digitais latentes são mais comuns do que as patentes nos casos forenses (CHÁVEZ *et al.* 2021; LIMA *et al.* 2023).

Os métodos de revelação de impressões digitais latentes se baseiam em reações químicas ou em fenômenos físicos que ocorrem entre os resíduos das impressões digitais e os agentes químicos ou físicos usados. Os principais métodos químicos são ninidrina e nitrato de prata, e os físicos são vaporização de iodo e empoamento (VADIVEL *et al.* 2021; LEITZKE *et al.* 2022).

O método ninidrina é conhecido por sua sensibilidade à presença de grupos aminas primárias e alta eficiência na aplicação a superfícies porosas. Neste método, a ninidrina (2,2-diidroxí-1,3-indanodiona), com fórmula química $C_9H_6O_4$, é usado como reagente orgânico e se apresenta com características de cristal na cor amarelo-pálida. A reação química neste método promove uma mudança de coloração quando o $C_9H_6O_4$, que é um oxidante, reage com os grupos de aminoácidos presentes nas impressões digitais, provenientes das excreções das glândulas sudoríparas écrinas. O produto dessa reação é um aldeído e um complexo na cor roxa, chamado de Púrpura de Ruhemann. A intensidade da cor do produto pode variar a depender da composição dos aminoácidos das digitais. Essa mudança de coloração acontece por

causa da condensação da ninidrina com aminas primárias, formando cromóforos responsáveis pela coloração roxa característica (LIMA, 2023). No entanto, este composto pode causar problemas de irritação e respiração nas mucosas em concentrações maiores que 250 mg/kg (GOMES *et al.* 2023).

A aplicação deste material é feita a partir da dissolução da ninidrina em solventes voláteis, e pulverização em papeis. Ainda neste método, é possível adicionar sais de zinco e cádmio para melhorar a revelação das digitais por meio da formação de complexos destes metais e, conseqüentemente, modificando a cor do complexo purpura para laranja e vermelho, respectivamente e aumentando a fluorescência. Isso pode facilitar o processo de revelação de digitais devido aos contrastes de cores da superfície e do produto formado no método. Porém, estes sais podem representar um risco à saúde devido a toxicidade, principalmente, os sais de cádmio (LIMA, 2023).

Outro método químico muito utilizado é o com nitrato de prata, que se baseia na reação deste composto com sais presentes nas impressões digitais. Neste caso, uma solução de nitrato de prata é depositada por pulverização, imersão e pincelamento na superfície com a impressão digital. A reação química acontece entre os íons de prata e os cloretos (essencialmente), formando o cloreto de prata, um precipitado de baixíssima solubilidade que permite a visualização do traçado digital. Após isso, a superfície com o sal formado é exposta a luz, o que faz as marcas das digitais escurecer. Isso ocorre porque o sal é transformado em prata elementar devido a luz, o que facilita a identificação e visualização das impressões digitais não visíveis. Esse método apresenta desvantagens, como a baixa permanência dos cloretos nas superfícies das digitais, riscos à saúde humana e as perdas e danos causados nas superfícies devido ao escurecimento da prata (ARAÚJO, 2015).

Nos métodos físicos, a técnica de vaporização do iodo se destaca por causar poucos danos a superfície em que a digital está depositada. Nesta técnica, o iodo não é submetido a reações químicas, mas apenas a processo de sublimação. Neste caso, ele é transformado de sólido para vapor por meio da absorção de calor. Este vapor, que tem coloração castanha, interage por adsorção com as substâncias que compõem as digitais, deixando as cristas com coloração marrom amarelado (GAMA, 2019). A maior limitação deste método está relacionado ao desaparecimento da imagem com o decorrer do tempo.

Outro método físico antigo e frequentemente usado na revelação de digitais latentes é a técnica do empoamento. É um método genérico que pode usar diversos tipos de pós com diferentes tipos de características físicas. Na prática, o método de empoamento funciona pela aderência seletiva das partículas de pó aos resíduos presentes nas impressões digitais e não é adequado para superfícies porosas. Essa aderência ocorre predominantemente por mecanismos físicos, como o entrelaçamento mecânico entre as partículas e o resíduo, além de forças de van der Waals e, em algumas situações, interações hidrofóbicas (CHÁVEZ *et al.* 2021; LIAN *et al.* 2020; ZHANG *et al.* 2017).

A aplicação do pó revelador segue uma sequência padronizada. Primeiro, a superfície é registrada fotograficamente para preservar o estado inicial do local. Em seguida, utiliza-se um pincel com cerdas carregadas com o pó, que é aplicado de forma suave sobre a região suspeita, permitindo que as partículas adiram seletivamente às cristas da impressão digital (LIAN *et al.* 2020). Após a deposição, o excesso de pó é removido delicadamente, e um novo registro fotográfico é realizado para documentar a digital revelada. Por fim, a impressão é coletada para preservação utilizando fitas adesivas apropriadas.

Embora seja uma técnica amplamente empregada e eficaz na maioria dos casos de revelação de digitais latentes, o método de empoamento pode apresentar caráter destrutivo, especialmente quando há fricção excessiva ou quando o resíduo da digital é frágil. Por essa razão, métodos alternativos vêm sendo utilizados, como aplicadores do tipo aerossol, atomizadores e sistemas eletrostáticos, que reduzem o contato direto e diminuem o risco de danificar o vestígio (GASPAR, 2013).

O sucesso da aplicação da técnica do empoamento está ligado a uma combinação de fatores como a granulometria das partículas do pó, a idade da impressão digital, o ambiente, coloração do pó e o tipo de superfície. Isso porque uma granulometria adequada proporciona maior a aderência aos resíduos. Digitais envelhecidas tendem a reduzir a capacidade de adsorção do pó e, consequentemente, a eficácia da técnica devido a perda de componente voláteis e lipídicos. As condições ambientais, como luz, umidade e temperatura também podem modificar as características das digitais por meio da degradação dos componentes presentes. A escolha da cor do pó deve ser feita em função da luminescência e da cor da superfície, de modo a garantir contraste adequado entre as cristas reveladas e o fundo. No caso dos pós luminescentes, esse critério é menos determinante, pois a

visualização ocorre sob estímulo óptico e o fundo, em geral, não apresenta luminescência. Além disso, a natureza da superfície influencia na aplicação da técnica devido a facilidade de revelar digitais sob superfícies lisas e não porosas (VADIVEL, 2021).

Os tipos de pó usados na técnica do empoamento são caracterizados como pós comuns, magnéticos e luminescentes. Os pós comuns são formados por duas partes principais: a resina de natureza polimérica semi-sintética ou puros, que tem por função facilitar a adesão do material na superfície e pode ser de amido, gel ou sílica; e o corante, que tem a função de fornecer a coloração, que pode ser sais inorgânicos ou orgânicos. Estes pós podem também ser compostos de materiais metálicos tais como: óxidos de ferro, mercúrio, ouro, prata, cádmio e chumbo, que representam risco à saúde humana.

Além disso, eles apresentam desvantagens na revelação em superfícies porosas e reflexivas (CHÁVEZ *et al.* 2021; LIAN *et al.* 2020). Outra característica que classifica estes pós são as colorações: cinza, preto, branco e prata. Um exemplo clássico é o pó negro de fumo, que tem coloração preta. Quanto às vantagens, ele permite aplicação nos mais diversos tipos de superfícies, não mancha as superfícies e permite adição de corantes fluorescentes.

O pó magnético é caracterizado com base na presença de compostos finos com propriedades magnéticas, geralmente ferro metálico ou óxidos de ferro magnéticos, como a magnetita (Fe_3O_4), juntamente com um pigmento que fornece contraste para a revelação das impressões digitais. Este pó é aplicado com um pincel com propriedades magnéticas e é direcionado para o uso, essencialmente, em superfícies não porosas ou levemente texturizadas. A principal vantagem desse método está na ausência de contato entre os aplicadores e a superfície, evitando a escovação e a destruição da IDL e, além disso, permite a recuperação do pó usado. Porém, tem como desvantagem o alto custo dos materiais devido à necessidade de importação e dificuldade de aplicação em superfícies verticais (FERREIRA, 2024).

Quanto aos pós luminescentes, existem diversos tipos tais como: *quantum dots*, *carbono dots*, redes metal-orgânicas e pós inorgânicos. Porém, os pós inorgânicos estão em destaque devido a sua versatilidade de aplicação em diversos tipos de superfície, alto contrastes, fácil produção, estabilidade térmica e química e baixa toxicidade. Eles funcionam a partir de um estímulo luminoso por fontes de ultravioleta ou infravermelho próximo, que obedecem a mecanismos de conversão

descendente (DC) ou conversão ascendente (UC) de fótons luminosos (MALEEJ *et al.* 2021; PRIYA *et al.* 2020).

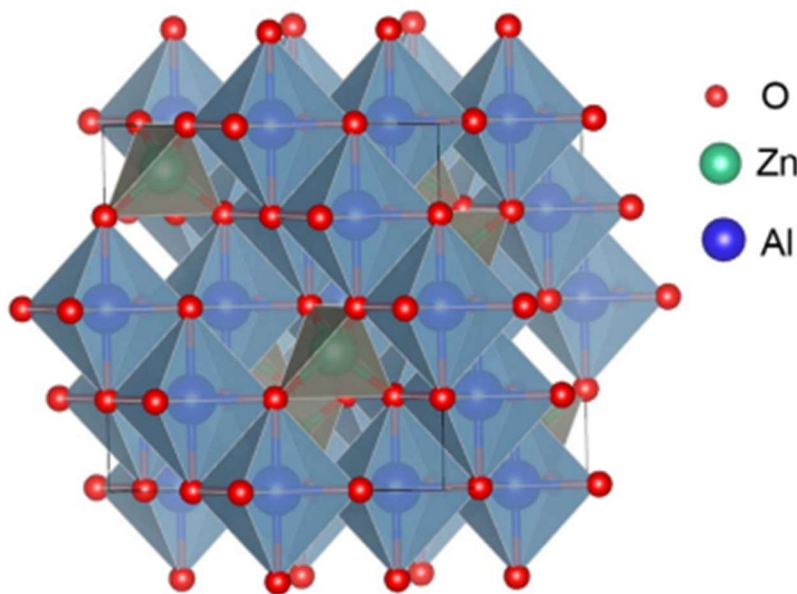
Desta forma, a sua aplicação é feita depositando o pó sobre a impressão digital, permitindo a adesão por meio da interação química/física. Em seguida, é utilizada uma fonte luminosa para revelação da digital. Esses pós luminescentes inorgânicos são formados pela matriz e por dopantes, que são pequenas quantidades de lantanídeos adicionados à matriz durante o processo produtivo. O tipo e a quantidade de lantanídeo têm papel crucial no processo de conversão e emissão de luz, determinando a intensidade e o comprimento de onda da emissão luminosa (CHEN *et al.* 2023).

2.2. ALUMINATO DE ZINCO

O aluminato de zinco é um óxido metálico representado por ZnAl_2O_4 , que pode ser encontrado de forma natural no mineral chamado de Gahnita, ou pode ser obtido de forma sintética por diversos métodos de produção. Este material se tornou de alto interesse científico devido às suas propriedades e características quando dopado, tais como: baixa toxicidade, alta resistência térmica e mecânica, alta eficiência de fluorescência, permite incorporação de dopantes em sua estrutura cristalina, excelentes propriedades ópticas, alta estabilidade química, possui processo de síntese simples e morfologia nanoestruturada a depender do tipo de síntese (MACEDO *et al.* 2019; BATTISTON *et al.* 2014).

Quanto a sua estrutura cristalina, o aluminato de zinco possui célula unitária cúbica de face centrada (FCC) pertencente ao grupo espacial de simetria $Fd\bar{3}m$. Nesta configuração, ele é formado por sítios com formas octaédricas e tetraédricas, que não são equivalentes entre si (ZHANG *et al.* 2020), conforme mostra a Figura 2. Pertencente ao grupo dos materiais cerâmicos cristalinos do tipo espinélio normal, representado por AB_2O_4 , em que o cátion A, metal divalente como o Zn^{2+} , ocupa os sítios tetraédricos, enquanto o cátion B, metal trivalente como o Al^{3+} , ocupa os sítios octaédricos na estrutura cristalina cúbica (SUMATHI; KAVIPRIYA, 2017; SANTOS *et al.* 2020).

Figura 2: Estrutura cristalina do ZnAl_2O_4 espinélio normal.



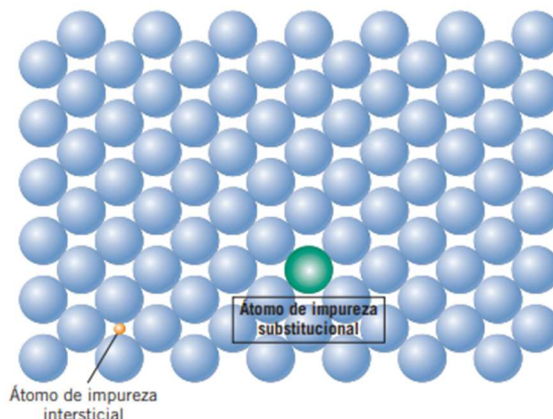
Fonte: Zhang *et al.* 2020.

O uso deste material está relacionado com aplicações de catálises de reações, fabricação de dispositivos fotoeletrônicos, fósforos de alta eficiência, sensores, foto catalisadores, pigmentos, e como materiais luminescentes, sendo esta última aplicação o interesse deste trabalho (MOHANTY *et al.* 2020). Para essa aplicação luminescente, as características que permitem este material ser usado são: possibilidade de armazenar energia em sua estrutura cristalina quando dopado (RAZA *et al.* 2023), permitir a incorporação de dopantes em sua estrutura, possuir energia de fônon de 840 cm^{-1} , atenuando a probabilidade de transição não radiativa, possuir *band gap* de 3,8 eV, o que assegura transparência óptica em toda a faixa do visível e elimina as chances de reabsorção da luz proveniente dos ativadores lantanídeos. Essas propriedades minimizam perdas de emissão, o que torna o aluminado de zinco uma boa matriz hospedeira para aplicações luminescentes (SAMMERA *et al.* 2019; DE *et al.* 2021).

A dopagem é uma das características mais importantes para materiais luminescentes, pois esses dopantes são os responsáveis por introduz níveis de energias no material que permitem a emissão de luz visível. Quando dopantes são introduzidos em uma matriz cristalina, eles podem substituir cátions da rede ou, em alguns casos, ocupar posições intersticiais (Figura 3). Contudo, íons de maior raio iônico, como os lantanídeos, não conseguem se estabilizar em posições intersticiais devido à limitação espacial da estrutura. Além disso, os Ln^{3+} não se estabilizam em

ambientes de baixa coordenação, como o sítio tetraédrico ocupado pelo Zn^{2+} (NC = 4). Por essa razão, quando incorporados ao ZnAl_2O_4 , os íons lantanídeos substituem preferencialmente o Al^{3+} nos sítios octaédricos (NC = 6). Embora possuam raios iônicos (Tabela 1) significativamente maiores que o Al^{3+} , pequenas quantidades de Ln^{3+} podem ser acomodadas nesses sítios, gerando distorções locais na rede.

Figura 3: Defeitos provocados pela incorporação de impurezas na matriz.



Fonte: Callister et al. 2016.

Tabela 1: Raios iônicos (Å) dos cátions utilizados neste trabalho para dopagem do ZnAl_2O_4 , considerando os números de coordenação presentes na matriz (NC = 4 e NC = 6), segundo Shannon (1976).

	NC	Raio iônico (Å)
Zn^{2+}	4	0,60
Al^{3+}	6	0,535
Yb^{3+}	6	0,868
Er^{3+}	6	0,890
Tb^{3+}	6	0,923

Além de dopantes adequados, é necessário um bom método de produção do aluminato de zinco. Atualmente, a síntese hidrotérmal, o método do citrato, a técnica sol-gel, a co-precipitação, métodos precursores poliméricos (Pechini) e a síntese por combustão são rotas de produção utilizadas para este material (MACEDO *et al.* 2017; SILVA *et al.* 2008; BATTISTON *et al.* 2014). Dentre estas, a síntese por combustão destaca-se como a mais promissora devido à sua simplicidade, baixo custo, segurança e eficiência, além de envolver poucas etapas de produção (BARROS *et al.* 2025).

2.2.1. Síntese por combustão

Os métodos baseados em combustão constituem uma evolução dos processos químicos iniciados por Pechini em 1967, que introduziram o uso de complexantes e precursores orgânicos na síntese de óxidos. Esses princípios foram posteriormente adaptados para rotas altamente exotérmicas, hoje conhecidas como síntese por combustão (CARLOS *et al.* 2020). Esta técnica é usada para produção de diversos tipos de materiais com várias aplicações, tais como: sulfatos, boratos e óxidos. O método de combustão é conhecido por formar óxidos finos (BARROS, 2005; LIU *et al.* 2013; IANOŞ *et al.* 2014; SANTOS *et al.* 2020). No contexto das IDLs, a obtenção de partículas com granulometria reduzida é particularmente desejável, pois pós mais finos tendem a apresentar melhor capacidade de seguir o relevo das cristas e vales, favorecendo a definição do padrão papilar.

O processo de combustão é definido como uma reação rápida do tipo redox entre agentes redutores (combustível orgânico) e agente oxidantes (nitratos metálicos), que na proporção e temperatura adequada, apresentam uma reação exotérmica e não explosiva. Esse método envolve três etapas principais: solubilização dos precursores, formação do gel e combustão, podendo ser seguido, quando necessário, de um tratamento térmico de sinterização. A primeira etapa é a mistura dos reagentes e combustível em água numa chapa aquecida com agitação constante. Após isso, essa solução se transforma em um gel devido a evaporação da água. Em seguida, o gel é transferido para um forno do tipo mufla para a combustão, em que é possível observar uma chama e a expansão do material produzido. Após a síntese, é comum um tratamento térmico acima de 600 °C, aplicado para favorecer a cristalização do material por meio de processos difusivos e promover a coalescência das partículas. Esse aquecimento também pode auxiliar na eliminação de resíduos orgânicos remanescentes do combustível utilizado na combustão (BARROS *et al.* 2025).

Neste método, os parâmetros que afetam as características do pó são: o agente redutor, que afeta a composição e a quantidade de gases liberados na reação; o tipo de agente oxidante, que influencia na solubilidade do reagente na solução; a proporção entre agente redutor e oxidante, que influencia na liberação de energia e na temperatura em que a combustão ocorre; e a temperatura de combustão, que

influencia na presença ou ausência dos resquícios orgânicos do combustível usado, além de influenciar na morfologia do pó formado (NOVITSKAYA *et al.* 2018).

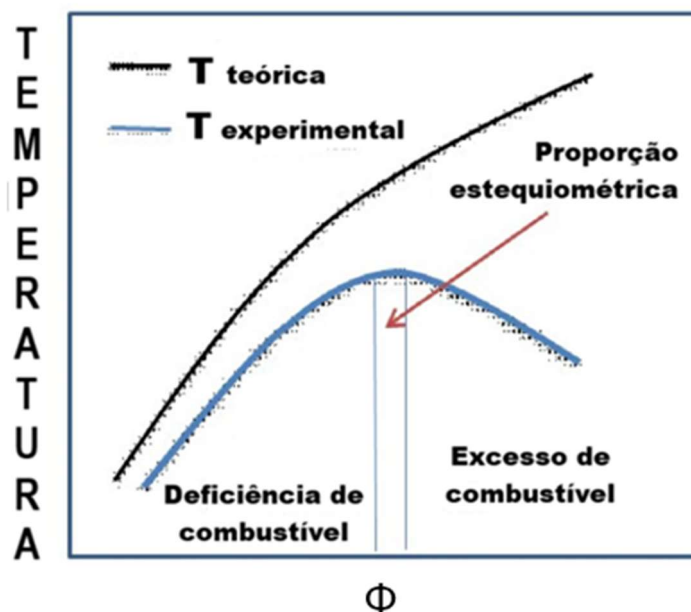
Os agentes redutores são chamados de combustível e comumente são utilizados a ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), triazina (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazina maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$), carbohidrazina ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$), ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) e etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). A ureia, em particular, é a mais utilizada devido ao seu baixo custo e disponibilidade, além de sua facilidade de formar complexos com íons metálicos, resultando em géis homogêneos que promovem uma combustão eficiente. Os agentes oxidantes são os reagentes metálicos que podem ser nitratos ou acetatos. Porém, os nitratos apresentam melhor desempenho devido à sua alta solubilidade em água, garantindo uma melhor homogeneização da solução e, posteriormente, na matriz. A reação entre os nitratos e a ureia resulta em pós nanométricos homogêneos com baixo teor de impurezas, secos e, em grande parte, cristalinos (NOVITSKAYA *et al.* 2018; DEGANELLO *et al.* 2018).

Em relação a quantidade de combustível, Jain *et al.* (1981) propôs o parâmetro Φ , que relaciona a quantidade de combustível e agentes oxidantes. Segundo este estudo, a relação estequiométrica ($\Phi = 1$) fornece a maior quantidade de energia para o processo reacional (Equação 1). Este parâmetro também pode ser maior que 1, quando existe excesso de combustível, ou menor que 1, quando ocorre deficiência de combustível.

$$\Phi = \frac{\text{Composição total do combustível}}{\text{Composição total dos agentes oxidantes}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Este parâmetro afeta diretamente a temperatura da reação de combustão e a quantidade de gases liberados. Deganello *et al.* (2018) mostrou que existe uma diferença entre a temperatura teórica e experimental de combustão, e que a maior temperatura possível para o processo de combustão ocorre na condição estequiométrica entre combustível e agentes oxidantes (Figura 4). Os autores atribuem essa diferença a consideração teórica que o processo de combustão é adiabático, enquanto experimentalmente ocorre a troca de massa e de calor com o ambiente externo.

Figura 4: Relação entre a proporção entre agente redutor e agente oxidante e a temperatura.



Fonte: Adaptado de Deganello *et al.* 2018.

Desta forma, a quantidade de combustível é um dos parâmetros mais importantes para controle das características do pó, pois determina tanto a temperatura atingida na reação quanto o volume de gases liberados durante a combustão. Misturas mais ricas em combustível tendem a produzir maior quantidade de gases, o que promove a expansão rápida do meio reacional e gera pós mais porosos e menos densificados. Por outro lado, menores volumes de gases, resultantes de misturas mais pobres em combustível, permitem que uma fração maior da energia liberada seja efetivamente utilizada na cristalização e na sinterização das partículas. Assim, o balanço combustível/oxidante controla simultaneamente a morfologia, a densidade e o tamanho das partículas obtidas (BARROS, 2005; SANTOS *et al.* 2020; VIKAS *et al.* 2023).

2.3. LANTANÍDEOS

Os lantanídeos compreendem 15 elementos químicos da faixa do lantânio ao lutécio. Após o lantânio, estes elementos se caracterizam pelo preenchimento gradativo do orbital interno 4f, possuindo configuração eletrônica $4f^n 5d^1 6s^2$ ou $4f^{n+1} 6s^2$, como pode ser observado na Tabela 2, com os íons Ln^{3+} sendo quimicamente mais estáveis (BINNEMANS, 2009). Essa série é caracterizada por uma redução gradual dos raios atômicos e iônicos ao longo do período, um fenômeno conhecido

como "contração lantanídica". Essa contração ocorre devido a blindagem ineficiente da subcamada 4f em relação 6s e 5p. Assim, quando o número de prótons aumenta ao longo da série, a carga nuclear efetiva aumenta, resultando em uma maior atração do núcleo sobre os elétrons mais externos. (BARROS, 2005).

Tabela 2: Estrutura eletrônica dos íons (Ln^{3+})

Nome	Símbolo	Número Atômico (Z)	Ln	Ln^{3+}	Estado Fundamental Ln^{3+}
Lantânio	La	57	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$	$^1\text{S}_0$
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$^2\text{F}_{5/2}$
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$^3\text{H}_4$
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$^4\text{I}_{9/2}$
Promécio	Pm	61	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$^5\text{I}_4$
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$^6\text{H}_{5/2}$
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$^7\text{F}_0$
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$^8\text{S}_{7/2}$
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$^7\text{F}_6$
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$^6\text{H}_{15/2}$
Hólmio	Ho	67	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$^5\text{I}_8$
Érbio	Er	68	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$^4\text{I}_{15/2}$
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$^3\text{H}_6$
Ítérbio	Yb	70	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$^2\text{F}_{7/2}$
Lutécio	Lu	71	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$^1\text{S}_0$

Fonte: Adaptado (BINNEMANS, 2009)

Os lantanídeos, juntamente com o ítrio e o escândio (elementos que não possuem o orbital f preenchido), compõem o grupo de elementos conhecidos como terras raras. Esses íons são comumente utilizados como dopantes de matrizes hospedeiras (especialmente, o ítrio) em concentrações baixas (ordem de partes por milhão - ppm) para que não haja redução ou extinção da luminescência (VIKAS *et al.* 2023; DONG *et al.* 2015). Esses íons, em contato com o material cristalino, podem substituir os cátions da matriz hospedeira de forma substitucional, fornecendo centros luminescentes (SHARMA *et al.* 2021).

Além de propriedades físicas e químicas semelhantes, as transições eletrônicas f-f conferem aos lantanídeos propriedades luminescentes importantes para diversas aplicações da vida moderna. Os elétrons 4f, envolvidos nessas

transições, estão em uma subcamada interna (4f), blindada do ambiente externo pelos orbitais 5d e 6s. Devido a essa blindagem, o campo cristalino afeta de forma limitada a simetria e a energia dos orbitais 4f. Consequentemente, a estabilização pelo campo ligante é pequena, o que faz com que o acoplamento spin-órbita predomine no desdobramento energético desses íons (TURCHETTI, 2015).

Embora a influência do campo cristalino seja pequena, ela não pode ser desconsiderada. A interação dos lantanídeos com matrizes sólidas gera um campo eletrostático externo, mesmo que fraco, capaz de promover o desdobramento das linhas principais do espectro em várias outras linhas mais finas. Esse desdobramento, tratado como uma pequena perturbação nos níveis de energia definidos predominantemente pelo acoplamento spin-órbita, é conhecido como efeito Stark, e resulta na alta riqueza espectral característica dos íons lantanídeos em sólidos.

A maioria dos lantanídeos (Ln) absorve radiação eletromagnética que, dependendo do elemento, pode estar na região do ultravioleta, visível ou infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Tal radiação excita o íon do estado fundamental para um estado eletrônico de maior energia, como consequência da subcamada 4f parcialmente preenchida (de Ce^{3+} a Yb^{3+}). Essas transições podem ocorrer dentro da própria camada 4f (transições 4f-4f) que, por ser pouco influenciada pelo ambiente externo, geram linhas estreitas e bem definidas, bem como da camada 4f para o nível mais externo 5d (mais afetado pelo ambiente externo), resultando em bandas largas $4f^n-5d$. (SILVA, 2011). Em geral, a interação predominante em uma transição eletrônica é por dipolo elétrico. No entanto, pela regra de seleção de paridade, ou regra de Laporte, transições entre estados com funções de onda de mesma paridade ($4f \rightarrow 4f$) são proibidas por dipolo elétrico. (PINATTI, 2014; SILVA, 2015). No entanto, as perturbações do ambiente externo, ainda que fracas, relaxam essas regras, fazendo com que as transições f-f ocorram com uma probabilidade maior do que seria esperado em um sistema perfeitamente simétrico.

Os pesquisadores B.R. Judd e G.S. Ofelt realizaram estudos sobre a mistura de paridades opostas nas probabilidades das transições, bem como as implicações nas regras de seleção. Eles concluíram que as transições de dipolo elétrico dentro da camada 4f de um íon Ln são permitidas se o seu entorno não for centrossimétrico (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Nesses casos, ocorrem as chamadas transições de dipolo elétrico forçado, resultado da mistura dos estados da configuração $4f^n$ com a configuração $4f^{n-1}5d$. Essa mistura rompe parcialmente a regra de seleção por

paridade, permitindo que transições 4f–4f, originalmente proibidas, apresentem intensidades mensuráveis (SILVA, 2011).

Os íons lantanídeos trivalentes, no seu estado fundamental, têm configuração eletrônica [Xe] 4fⁿ. Suas configurações eletrônicas são representadas pelo número quântico de momento angular orbital (L), que assume valores inteiros (0,1,2,3...) correspondendo as letras S,P,D,F etc., pelo número quântico de momento angular de spin (S), e pelo número quântico de momento angular total (J), que é a combinação de S e L, originando os níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. O termo 2S+1 é chamado de multiplicidade de spin. A posição desses níveis resulta da repulsão inter-eletrônica, da interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante. O campo cristalino, por sua vez, desdobra os níveis de energia da camada 4fⁿ em subníveis, dependendo da simetria e da força do campo cristalino. (PINATTI, 2014; SILVA, 2015).

Outra característica peculiar dos íons lantanídeos é que, como consequência das regras de seleção, os íons lantanídeos possuem baixo coeficiente de extinção molar (baixa absortividade molar). Com isto, os lantanídeos são pouco eficientes em absorver radiação. Por esta razão, busca-se sistemas capazes de absorver a radiação incidente e transferir de forma eficiente ao íon lantanídeo, que então irá emitir a radiação em comprimento de onda específico para cada elemento. Este processo de excitação indireta é chamado de efeito antena (ARRUÉ *et al.* 2021).

2.4. LUMINESCÊNCIA

Este tópico apresenta os fundamentos da luminescência a partir da perspectiva da conversão de fótons, discutindo os mecanismos de conversão descendente (*downconversion*) e conversão ascendente (*upconversion*), bem como suas implicações nos processos de excitação e emissão de luz. Além disso, são introduzidos os principais aspectos dos sistemas luminescentes baseados em aluminato de zinco dopado com íons lantanídeos, destacando suas características espectroscópicas.

2.4.1. Downconversion

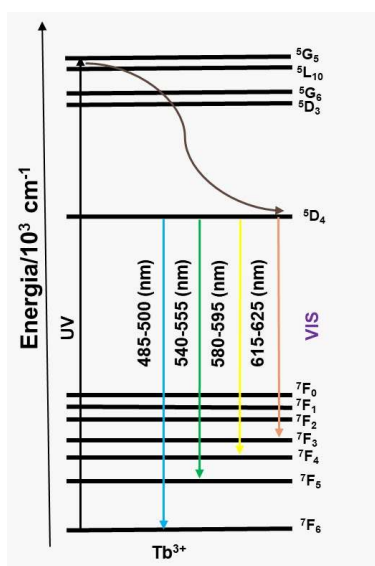
O processo de conversão descendente, ou *downconversion* (DC), é um processo genérico caracterizado por absorção, transferência de energia e emissão.

Os fótons de alta energia incidentes no material são absorvidos e convertidos em fótons de baixa energia. Este fenômeno foi observado, inicialmente, por Dexter em 1957, com fósforos dopados com íons de praseodímio (Pr^{3+}) sob a excitação de comprimento de onda de 185 nm (ELLEUCH *et al.* 2014; GRZESZKIEWICZ *et al.* 2016).

O processo de *downconversion* pode ocorrer por diferentes mecanismos luminescentes. Um deles é a fissão de éxcitons, típica de materiais orgânicos e híbridos, a qual não é o foco deste trabalho. Já nos materiais inorgânicos, destacam-se dois mecanismos principais: a *downconversion* espectral, em que um fóton de maior energia gera um fóton de menor energia, e o *quantum cutting*, no qual um único fóton absorvido pode resultar na emissão de dois fótons de menor energia. Esses dois últimos processos são particularmente relevantes em sistemas cristalinos, vítreos ou amorfos dopados com íons lantanídeos (DONG *et al.* 2015).

No *downconversion* espectral, um fóton de alta energia — geralmente na região do ultravioleta ou do visível de maior energia — é absorvido e convertido em um único fóton de menor energia, emitido tipicamente na região do visível ou do infravermelho próximo. Este comportamento é definido como emissão de Stokes, quando a energia de excitação é maior que a energia de emissão. A Figura 5 mostra o diagrama de energia do íon térbio, que obedece a este tipo de mecanismo. Um fóton de alta energia é absorvido pelo íon e, em seguida, ocorre a emissão de um fóton de baixa energia.

Figura 5: Diagrama de energia do íon térbio.



Fonte: Adaptado de Kumar *et al.* (2015)

Os comprimentos de onda de emissão do fóton podem ser emitidos em quatro regiões a cada fóton absorvido: azul (485 – 500 nm), verde (540 – 555 nm), amarelo (580 – 595 nm) e laranja (615 – 625 nm). Portanto, trata-se de um processo linear que pode ocorrer tanto em materiais dopados quanto na própria matriz hospedeira. No entanto, a emissão intrínseca da matriz depende fortemente de sua estrutura eletrônica e, em geral, apresenta eficiência limitada ($\leq 100\%$) (DHOBLE *et al.* 2020).

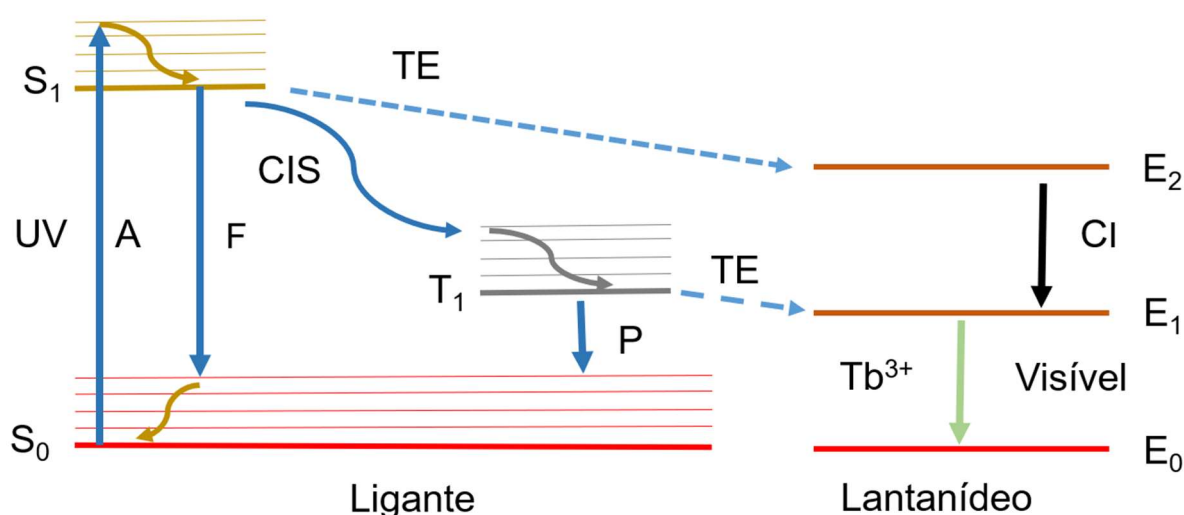
No *quantum cutting*, que é um caso particular, ocorre a absorção de um fóton de alta energia (geralmente no UV), seguida da divisão dessa energia em duas porções distintas. Essa redistribuição energética pode resultar na emissão de dois fótons de menor energia, seja por mecanismos sequenciais, seja por mecanismos cooperativos entre íons lantanídeos. Para alcançar alta eficiência de emissão ($\geq 100\%$), o processo depende fortemente do tipo e da concentração dos dopantes incorporados à matriz hospedeira. O quantum cutting pode envolver um único íon lantanídeo, pares de íons (mais comum) ou, menos frequentemente, trios de lantanídeos, cada configuração dando origem a diferentes possibilidades de mecanismo, como transferência de energia cruzada ou emissão em cascata (MEIJERINK *et al.* 2000).

Em 1942, Weissman definiu o efeito antena ou sensibilizador luminescente como o processo de população de estados excitados de íons metálicos através da transferência de energia de um sensibilizador. A observação desse efeito é particularmente relevante porque as transições f–f dos íons lantanídeos, por serem eletricamente proibidas, apresentam coeficientes de absorção intrinsecamente baixos, o que limita a eficiência da excitação direta. Assim, o sensibilizador, que pode ser um ligante orgânico, uma matriz inorgânica ou, ainda, íons ou impurezas presentes na rede, desempenha papel fundamental ao aumentar a eficiência do processo luminescente (BLASSE *et al.* 1994).

O efeito antena funciona da seguinte maneira: a excitação indireta dos Ln ocorre pela excitação do ligante (antena) a partir do estado fundamental (S_0), promovendo uma transição eletrônica do estado singleto fundamental para um estado singleto excitado (S_1). O cruzamento intersistema (CIS) subsequente transfere energia para um estado tripleto excitado do ligante (T_1). A partir desse ponto, transferência de energia do ligante para o lantanídeo tornam o íon Ln excitado. Na sequência, decaimentos radiativos e não-radiativos do nível emissor do lantanídeo fazem com que o sistema retorne ao estado fundamental (S_0). O decaimento radiativo será

observado através da emissão de luz, normalmente na região do visível. Já no decaimento não-radiativo, o nível emissor será desativado por relaxamentos vibracionais e rotacionais, e energia será perdida na forma de calor. A razão entre a taxa de decaimento radiativo e não-radiativo irá definir a eficiência quântica da emissão. Quanto menor o decaimento não-radiativo e maior o radiativo, maior a eficiência de emissão (BARROS, 2005; AFZAL; MAITRA, 2022; BLASSE *et al.* 1994). A Figura 6 ilustra as etapas do funcionamento do efeito antena.

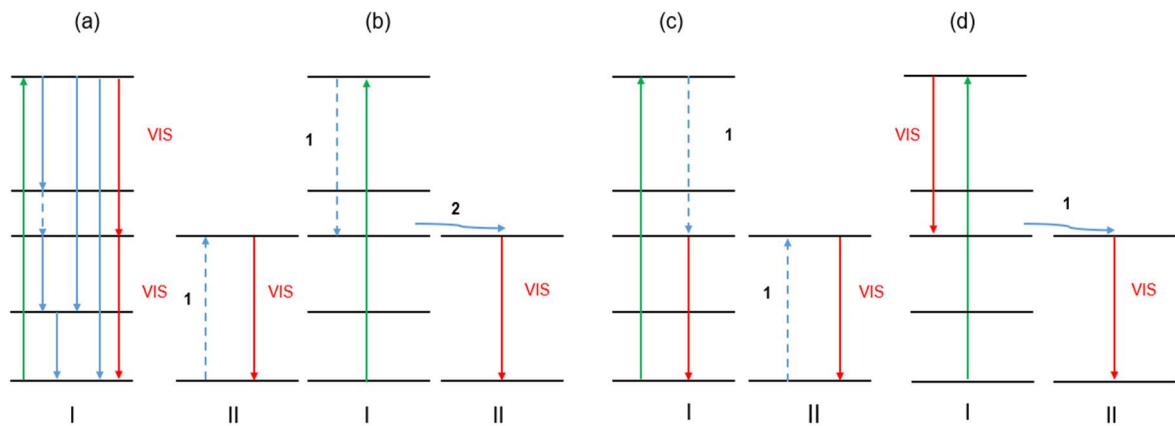
Figura 6: Representação esquemática do efeito antena. (S= estado singlete fundamental; T_1 =estado excitado tripleto; A=Absorção; F=Fluorescência; P=Fosforescência; CIS=Cruzamento intersistema; TE=Transferência de energia; CI=Conversão interna; E=Energia).



Fonte: Adaptado de AFZAL; MAITRA (2022)

Os mecanismos de emissão de fótons no *downconversion* envolvem diferentes formas de redistribuição de energia entre os íons lantanídeos presentes na matriz hospedeira. Os dopantes mais usados são íons de európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}). Para compreensão destes mecanismos, pode-se utilizar os diagramas de Deike, representados na Figura 7, em que são identificados dois tipos de íons lantanídeos, denominados de I e II. o íon I, responsável por absorver e emitir radiação de alta energia, e o íon II, que atua como receptor da energia transferida (ZHOU *et al.* 2012). Com base nessa interação entre os centros ativadores, quatro mecanismos principais de conversão descendente podem ocorrer e são mostrados na Figura 7.

Figura 7: Representação esquemática dos processos de *downconversion*, em que o I e II representam os íons.



Fonte: Adaptada de ZHOU *et al.* (2012)

- (a) DC de um único íon I: ocorre a absorção de um fóton de alta energia pelo íon (seta verde), após isso, este íon pode emitir, de forma sequencial, dois fótons visíveis (setas vermelhas) ou ter transições energéticas não radiativas (setas azuis). Os dois fótons emitidos são de origem do íon lantanídeo.
- (b) Possibilidade de DC por meio de uma transferência de energia em duas etapas: inicialmente, o íon I absorve um fóton de alta energia (seta verde), em seguida, parte dessa energia de excitação do íon I é transferida para o íon II por relaxamento cruzado (1 – seta azul tracejada), que retorna ao seu estado fundamental emitindo um fóton visível (seta vermelha). O íon I, ainda excitado, pode transferir a energia restante (2 – seta azul) para um segundo íon do tipo II, que também emite um fóton na região espectral do visível (seta vermelha). Os dois fótons emitidos são de origem do mesmo íon lantanídeo.
- (c) O DC envolve apenas uma etapa de transferência de energia do íon I para o íon II: o íon I absorve o fóton de alta energia (seta verde), após isso, o íon I transfere energia para o íon II por relaxamento cruzado (1 – seta azul tracejada). O íon I com a energia restante emite um fóton visível e o íon II excitado emite outro fóton visível (seta vermelha). Cada fóton emitido tem origem de um tipo de lantanídeo.
- (d) O DC envolve apenas uma etapa de transferência de energia do íon I para o íon II: o íon I absorve energia do fóton de alta energia (seta verde), após isso, o íon I emite um fóton visível. A energia restante do íon I é transferida para o íon II (2 – seta azul), e este íon II emite um fóton visível (seta vermelha). Cada fóton emitido tem origem de um tipo de lantanídeo.

2.4.2. Upconversion

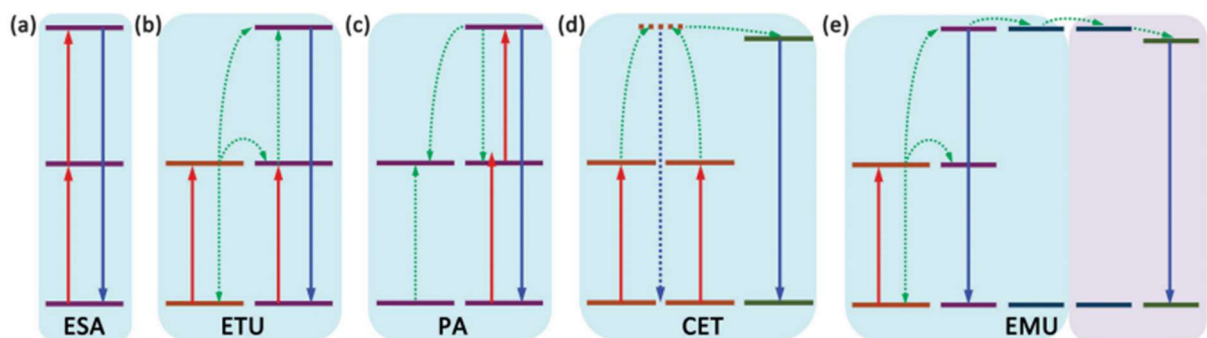
O processo de conversão ascendente, ou *upconversion* (UC), também é caracterizado como fenômeno de absorção, transferência e emissão de energia. Porém, neste processo, o material absorve fótons de baixa energia de forma sequencial. Após isso, podem transferir a energia entre íons e, por fim, emitir fótons de alta energia (EHLER *et al.* 2021). Este processo é definido como um processo anti-Stokes e foi proposto por Bloembergen em 1959, com as investigações sobre sistemas de cristais sólidos dopados com lantanídeos ou íons de metais de transição. A proposta deste estudo foi desenvolver o contador quântico infravermelho (IRQC) através de absorção sequencial de energia. Após isso, o UC começou a ser aplicado a fósforos dopados com lantanídeos, que tem papel crucial na transferência de energia entre íons (AUZEL, 2004).

O material luminescente para o *upconversion* é formado, basicamente, por uma matriz hospedeira e íons lantanídeos, que atuam como ativadores ou sensibilizadores. Estes íons formam os chamados centros luminescentes, responsáveis pela absorção e emissão de luz devido aos seus múltiplos níveis de energias (XU *et al.* 2023). Os sensibilizadores são íons com alta seção transversal de absorção de energia, e por isso são capazes de absorver eficientemente a radiação incidente - geralmente na região do infravermelho próximo. Para que um íon seja um bom sensibilizador, ele deve apresentar: a) ampla seção transversal de absorção; b) diagrama de nível de energia simples; c) energia do estado excitado semelhante à dos ativadores; e d) capacidade de excitar íons vizinhos por meio da transferência de energia. Os íons do itérbio são comumente usados como íons sensibilizadores em matriz de diversos materiais (DONG *et al.* 2015).

Em relação aos ativadores, o principal papel é ser o receptor da energia fornecida pelo sensibilizador e emitir fótons de alta energia, geralmente apresentando múltiplas linhas emissivas no visível. Eles devem possuir níveis de energia duradouros, intermediários e não próximos, pois a proximidade dos níveis de energia pode promover as transições de relaxamento não radiativas, o que pode diminuir a eficiência do processo luminescente. Isso porque a taxa de transições de relaxamento diminui significativamente com o aumento do intervalo de energia. Entre os ativadores mais comumente utilizados, destacam-se os íons lantanídeos érbio (Er^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e o hólmio (Ho^{3+}) (DONG; SUN; YAN, 2015).

A conversão ascendente pode ocorrer segundo cinco possibilidades de mecanismos de transferência de energia. Estes mecanismos são absorção do estado excitado (ESA), conversão ascendente de transferência de energia (ETU), avalanche de fótons (PA), transferência cooperativa de energia (CET) e conversão ascendente mediada por migração de energia (EMU). A Figura 8 mostra as cinco possibilidades de emissão de fótons de alta energia (SUN *et al.* 2015; DONG; SUN; YAN, 2015).

Figura 8: Representação esquemática dos processos de *upconversion*, onde cada diagrama de nível de energia representa um íon.



Fonte: DONG *et al.* (2015)

Com base nos diagramas da Figura 8, os principais mecanismos de emissão ascendente podem ser classificados conforme descrito abaixo:

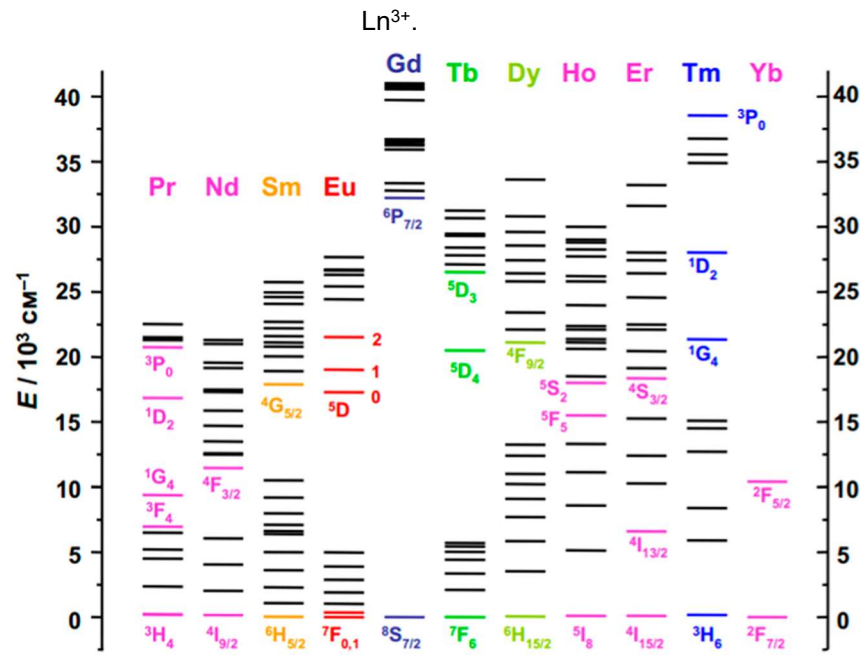
- (a) ESA: caracterizado pela absorção de dois fótons de baixa energia por um mesmo íon lantanídeo (seta vermelha). Após absorções, ocorre a emissão de um fóton de alta energia (seta azul). Assim, o mesmo íon que absorve a energia também emite os fótons de saída. Este mecanismo é mais eficiente para baixas concentrações de íons lantanídeos ($< 0,1\%$), devido a diminuição dos relaxamentos cruzados.
- (b) Na ETU, dois centros luminescentes são destacados: um sensibilizador e um ativador. Ambos são estimulados com fótons de baixa energia (seta vermelha), porém o sensibilizador transfere energia ao ativador (seta verde). O ativador, por sua vez, absorve esta energia e emite um fóton de alta energia (seta azul). A ETU tem maior eficiência do que a ESA.
- (c) O processo PA é um dos mecanismos com menor eficiência luminescente e é importante a presença de dois centros luminescentes. Nele, pode ocorrer um processo ESA com a absorção sequencial de fótons de baixa energia por um único íon (seta vermelha), atingindo níveis de energia superexcitados, e emissão de um fóton de alta energia posterior (seta azul). Mas, também, pode ocorrer relaxações

cruzadas deste íon, transferindo sua energia para o segundo íon, mantendo os dois íons excitados em níveis energéticos intermediários (seta verde). Em condições adequadas, estes íons podem, então, absorver fótons adicionais ou trocar energia entre si, levando à formação de um ciclo de realimentação que intensifica a população dos estados excitados.

- (d) No CET, para que ocorra a luminescência, é necessário a presença de dois sensibilizadores e um ativador. Cada um dos sensibilizadores absorve um fóton de baixa de energia (seta vermelha). Estes interagem e atingem um nível de energia superexcitado. Após isso, essa energia é transferida para o ativador (seta verde). Este, por sua vez, absorve a energia e emite fóton de alta energia (seta azul). Diferentemente da ETU, a transferência de energia no CET não ocorre em etapas sequenciais, mas de forma simultânea e cooperativa, exigindo que os dois sensibilizadores estejam próximos o suficiente para que a interação ocorra.
- (e) No EMU, a eficiência luminescente é ampliada por meio da participação coordenada de quatro tipos de centros luminescentes. O processo se inicia no sensibilizador, que absorve o fóton de baixa energia (seta vermelha) e transfere essa energia para um conjunto de íons acumuladores por meio de processos ETU (seta verde). Os acumuladores podem emitir um fóton de alta energia (seta azul) ou transferir a energia para os migradores, que transferem a energia de forma sequencial pela rede cristalina através de uma série de etapas de migração energética, até atingir o íon ativador (seta verde). O ativador, por fim, emite um fóton de alta energia (seta azul).

2.4.3 Sistemas de luminescência

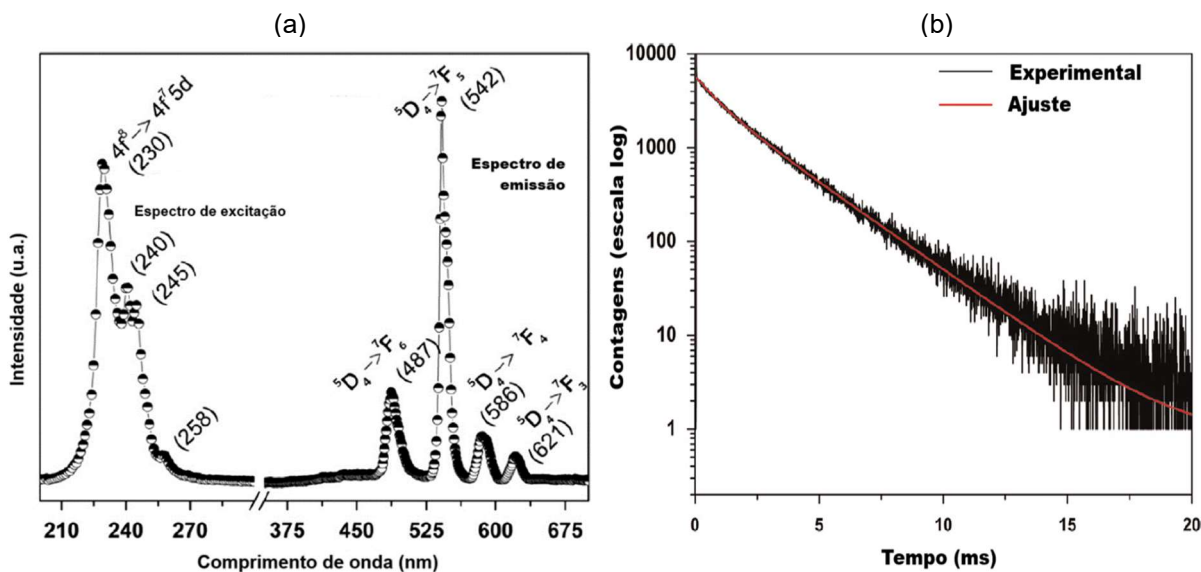
O aluminato de zinco é um material versátil que permite diversas aplicações, formas de dopagem e, conseqüentemente, diversos sistemas luminescentes. Entre as formas de dopagem, o íon térbio (Tb^{3+}) forma um dos principais sistemas luminescentes *downconversion*, enquanto os íons érbio (Er^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}), em conjunto, formam o sistema luminescente *upconversion*, que são pontos importantes de estudo deste trabalho. Além disso, este trabalho investiga a utilização da dopagem de íons térbio, érbio e itérbio em conjunto no aluminato de zinco. A Figura 9 mostra apresenta o diagrama comparativo dos níveis de energia para alguns íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), incluindo aqueles utilizados neste trabalho.

Figura 9: Representação do diagrama de níveis de energias para alguns íons lantanídeos

Fonte: KARIAKA *et al.* (2023)

Para o sistema *downconversion*, o Tb^{3+} é um ativador conhecido e aplicado a cristais inorgânicos dopados e em moléculas orgânicas. Kumar *et al.* (2015) estudaram a dopagem do aluminato de zinco com íons de térbio. Para isso, produziram o material dopado com térbio e irradiaram com luz UV. Neste estudo, observaram as diversas emissões luminescentes que ocorrem, essencialmente, do estado excitado 5D_4 para os níveis energéticos 7F_J ($J=0,1\dots6$). A principal emissão luminescente ocorre na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (intensidade forte) em 542 nm, o que corresponde a emissão de fótons correspondentes a cor verde. As demais transições são mais fracas e menos intensas: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (intensidade média), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (intensidade média) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (intensidade fraca) correspondentes a 487 nm, 586 nm e 621 nm, respectivamente (Kumar *et al.* 2015; Tshabalala *et al.* 2012; Richardson, 1982). A Figura 10a mostra as emissões do aluminato de zinco dopado com térbio e a curva de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 para o nível 7F_5 (Figura 10b).

Figura 10: a) Espectro de excitação e de emissão do aluminato de zinco dopado com térbio e (b) curva de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 para o nível 7F_5 .



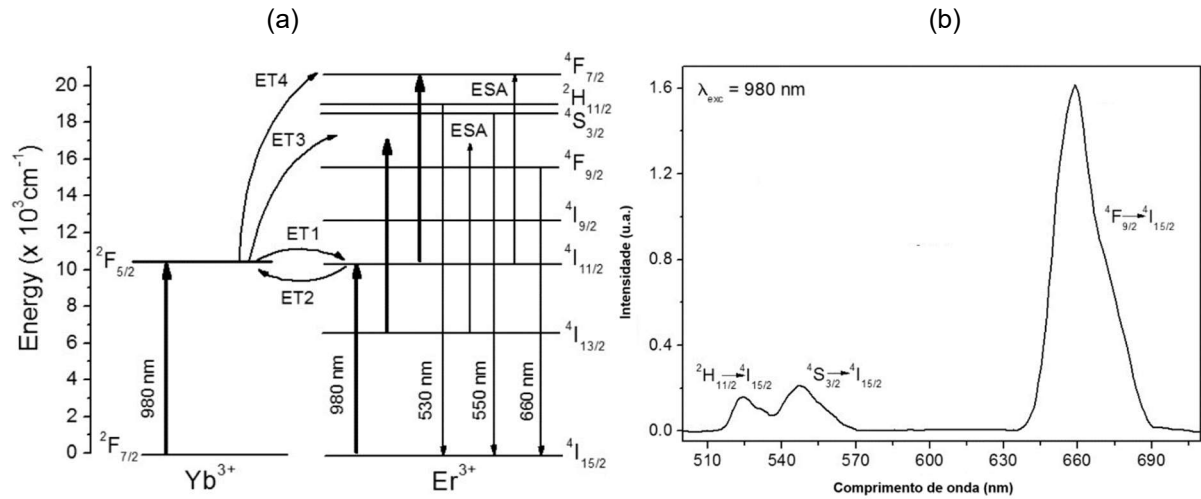
Fonte: Kumar *et al.* (2015).

Outro parâmetro para caracterização luminescente é o tempo de decaimento, que fornece informações sobre os mecanismos de relaxação e sobre a eficiência das transições emissivas dos íons lantanídeos. Kumar *et al.* (2015) determinaram os tempos de decaimento das principais emissões do íon térbio através de ajustes exponenciais de dados experimentais. A Figura 10b mostra, especificamente, o ajuste exponencial para a emissão luminescente principal de 542 nm quando excitada na região do UV. Os autores mostraram que os tempos de decaimento luminescente são de 2,26, 2,35, 2,22 e 2,13 ms para as emissões a 487, 542, 586, e 621 nm, respectivamente.

Em relação ao sistema *upconversion*, os íons de itérbio e érbio são amplamente usados como dopantes de forma conjunta, e são conhecidos devido a sua eficiência como um par sensibilizador-ativador. O íon itérbio (Yb^{3+}) pode atuar como sensibilizador devido à sua ampla seção transversal de absorção, diagrama de nível de energia simples, e energia do estado excitado semelhante à dos ativadores. Ele tem como principal papel absorver os fótons de baixa energia e transferir esta energia para o ativador. O íon érbio (Er^{3+}) atua como ativador, ou seja, ele recebe a energia do sensibilizador e é responsável por emitir os fótons (DONG *et al.* 2015; XU *et al.* 2023).

O mecanismo *upconversion* do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ deste par começa através da excitação por fótons na região do NIR, por volta de 980 nm, como mostra a Figura 11a.

Figura 11: a) Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} , e mecanismo de excitação, transferência de energia, e emissão deste par; (b) espectro de emissão do aluminato de zinco dopado com os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , quando excitado a 980 nm.



Fonte: Camargo *et al.* (2007).

Após exposição à radiação em 980 nm, o sensibilizador Yb^{3+} absorve o fóton incidente, promovendo a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, e populando o seu nível excitado $^2F_{5/2}$. O sensibilizador transfere sua energia para os íons de érbio (ativadores) por meio dos processos de transferência de energia (ET1, ET2, ET3 e ET4), promovendo o íon érbio para o nível $^4I_{11/2}$. Em seguida, a energia de um segundo fóton é absorvida pelo Yb^{3+} , e transferida para o íon Er^{3+} , consequentemente, excitando este íon para níveis superiores ($^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ e/ou $^4F_{9/2}$, por exemplo). Por fim, o ativador emite fótons através de decaimentos radiativos, com possibilidade de três emissões diferentes.

A emissão em torno de 660 nm resulta da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e situa-se na região do vermelho. Já as emissões verdes decorrem das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\approx 530 \text{ nm}$) e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\approx 550 \text{ nm}$) (Figura 11b). A intensidade relativa dessas bandas depende fortemente da matriz hospedeira, da concentração de dopantes e das rotas de relaxamento que competem entre si, de modo que, em alguns sistemas a emissão predominante pode ser a vermelha, enquanto em outros a emissão verde se torna mais intensa (CAMARGO *et al.* 2007; DONG *et al.* 2015).

Além dos estudos realizados individualmente para os sistemas dopados com Tb^{3+} e para o sistema binário Er^{3+}/Yb^{3+} , este trabalho também investigou um sistema menos comum na literatura, contendo a dopagem simultânea com Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} . A proposta foi explorar os diferentes mecanismos de emissão, seja por conversão descendente (Tb^{3+}), por conversão ascendente (Er^{3+}/Yb^{3+}), ou pela possível coexistência de ambos os processos no sistema tríplice (Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}). Dessa forma, buscou-se compreender de maneira abrangente a resposta óptica do aluminato de zinco sob excitação tanto no ultravioleta quanto no infravermelho próximo, bem como avaliar seu potencial como revelador de impressões digitais latentes.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu na síntese aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), pelo método de combustão, dopado com íons terras rara Tb^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e com o sistema tríplice ($\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), bem como na avaliação de suas propriedades estruturais, morfológicas e fotoluminescentes com vistas à aplicação na revelação de impressões digitais latentes.

3.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar o aluminato de zinco pelo método de combustão dopado com Tb^{3+} , com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e com o sistema tríplice $\text{Tb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$
- Caracterizar estruturalmente os materiais obtidos por difração de raios X (DRX), verificando a formação da fase espinélio e eventuais variações estruturais decorrentes da dopagem
- Avaliar a morfologia e o tamanho das partículas das amostras sintetizadas, antes e após o tratamento térmico, utilizando microscopia eletrônica de varredura
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos três sistemas dopados, identificando as bandas de emissão, os mecanismos de transferência de energia e as diferenças entre *downconversion*, *upconversion* e o comportamento do sistema tríplice
- Comparar o desempenho óptico dos sistemas dopados individual e simultaneamente, discutindo como cada combinação iônica influencia os processos luminescentes
- Testar a aplicação dos materiais sintetizados na revelação de impressões digitais latentes, analisando sua eficiência, contraste e aderência ao substrato.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse tópico reúne as especificações dos reagentes, métodos, equipamentos e estudos realizados para construção deste trabalho.

4.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados para a síntese do aluminato de zinco foram nitrato de alumínio nonahidratado (Dinâmica, 98%) e nitrato de zinco hexahidratado (Dinâmica, 98%), e ureia (Neon, 98%). Para a dopagem do material, foi usado o nitrato de térbio (III) pentahidratado (Sigma-Aldrich, 99,99%), nitrato de itérbio (III) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99,99%), nitrato de érbio (III) pentahidratado (Sigma-Aldrich, 99,99%).

4.2. SÍNTESE DO ALUMINATO DE ZINCO

A síntese do aluminato de zinco foi realizada pelo método de combustão com ureia como material combustível (agente redutor), segundo a metodologia desenvolvida por (BARROS, 2005). Inicialmente, o aluminato de zinco foi produzido sem dopagem, a fim de validar a rota de produção. Posteriormente, foram preparadas amostras dopadas com diferentes íons lantanídeos: Tb^{3+} , Er^{3+}/Yb^{3+} e o sistema tríplice $Tb^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$. Para dopagem apenas com Tb^{3+} , foram avaliados dois teores de dopagem distintos; para o Er^{3+}/Yb^{3+} , também foram testados dois teores; e, para a tríplice, foram investigados quatro teores diferentes dos dopantes. Os sistemas sintetizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidades molares dos dopantes

Experimento	Frações molares dos dopantes (x em $\text{ZnAl}_{2-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}_x$) (mol)			
	Tb^{3+}	Er^{3+}	Yb^{3+}	Total
1	-	0,0250	0,050	0,075
2	-	0,0500	0,100	0,150
3	0,0500	0,0500	0,100	0,200
4	0,0250	0,0250	0,0500	0,100
5	0,0175	0,0175	0,0250	0,050
6	0,0500	-	-	0,050
7	0,0250	-	-	0,025
8	0,0750	0,0750	0,1500	0,300
9	-	-	-	0,000

Após os devidos cálculos, as massas dos dopantes e reagentes foram definidas para os 9 experimentos e estão na Tabela 4 e Tabela 5, respectivamente.

Tabela 4: Massa dos dopantes para cada experimento.

Experimento	Massa (g)		
	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1	-	0,1126	0,0567
2	-	0,2235	0,1122
3	0,1140	0,2226	0,1104
4	0,0578	0,1121	0,0559
5	0,0405	0,0566	0,0382
6	0,1100	-	-
7	0,0550	-	-
8	0,1708	0,3369	0,1652
9	-	-	-

Tabela 5: Massa dos reagentes para cada experimento.

Experimento	Massa (g)		
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ureia
1	3,6118	1,4875	2,5035
2	3,4711	1,4872	2,5077
3	3,3746	1,4879	2,5057
4	3,5642	1,4883	2,5043
5	3,6389	1,4875	2,5051
6	3,6583	1,4885	2,5083
7	3,7053	1,4877	2,5060
8	3,1875	1,4861	2,5080
9	3,7527	1,4883	2,5042

Os precursores previamente pesados foram misturados, dissolvidos em 10 mL de água destilada, e aquecidos em uma manta aquecedora a 150 °C com agitação constante durante aproximadamente 40 minutos, período em que ocorreu a formação de um gel (Figura 12). Posteriormente, este gel foi inserido em um forno tipo mufla (EDG equipamentos 3P-S 3000) a 480 °C, por 20 minutos. Durante este intervalo, foi observado a chama característica da reação de combustão, conforme mostra a Figura 12b. Após resfriamento do forno, o material foi removido e macerado em um almofariz de Ágata (Figura 13b). O pó obtido foi sinterizado em forno, dentro de uma navícula de porcelana, a 900 °C por 2 horas (Figura 13c). Após a sinterização, o pó foi retirado e macerado novamente em um almofariz de Ágata, e armazenado para posterior caracterização.

Figura 12: Formação do gel (a) e chama do processo de combustão (b).
(a) (b)



Fonte: Autoria própria.

Após o processo de combustão, o produto se mostrou semelhante a um floco poroso (Figura 13a). Este foi retirado do forno e macerado em um almofariz de Ágata, obtendo como produto um pó (Figura 13b). Este pó foi sinterizado no forno (EDG Equipamentos FE 1700) a temperatura de 900 °C por 2 horas em uma navícula (Figura 13c), o resfriamento ocorreu naturalmente no interior do forno.

Figura 13: Material pós combustão (a), pó macerado (b) e processo de sinterização (c).



Fonte: Autoria própria.

Após a sinterização, pó obtido foi retirado do forno e macerado novamente em almofariz de ágata. O material resultante foi utilizado nos estudos de caracterização estrutural e luminescente.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), com objetivo de avaliar a estrutura cristalina; microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise morfológica; e espectroscopia de fotoluminescência (PL), para investigação das propriedades ópticas dos materiais sintetizados.

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi usada com o intuito de confirmar a formação da fase cristalina ZnAl_2O_4 (estrutura espinélio), além de identificar possíveis fases secundárias formadas. As análises de DRX de pó foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE no equipamento Bruker D2 PHASER, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300 \text{ W}$), radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$, e utilizando detector Bruker-

AXS Lynxeye. A faixa de varredura 2 (theta) foi de 4 a 80°, com passo goniômetro de 0,020192°, tempo de contagem por passo de 0,4 s. Foi utilizado anteparo de 3 mm e rotação constante de 10 rpm. O processo de indexação do difratograma foi realizado com base na comparação entre os picos do difratograma da amostra com o padrão fornecido pelo banco de dados *Crystallography Open Database* (COD).

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para estudar os aspectos morfológicos das amostras produzidas. As imagens obtidas por MEV foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE (DQF/UFPE), utilizando o equipamento Tescan Mira 3, equipado com *Field Emission Gun* (FEG) e operando com tensões de 15 keV e 30 keV. Para as análises, as amostras foram montadas em suportes de cobre (*stubs*) revestidos com fita de carbono condutora dupla face. Em seguida, as amostras suportadas foram metalizadas por *Sputtering* com um filme ultrafino de ouro no Departamento de Física da UFPE (DF/UFPE).

4.3.3 Espectroscopia de Luminescência

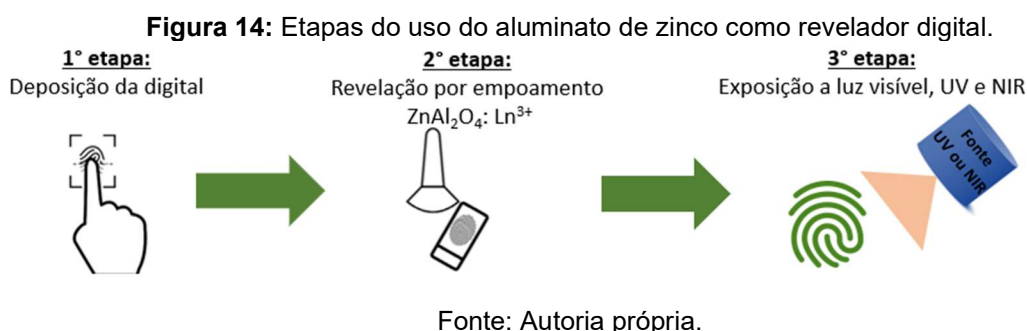
A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada com o objetivo de obter o espectro de excitação e emissão, investigar as linhas de emissão de cada pó produzido. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE (DQF/UFPE). Para tal, foi usado o espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 equipado com uma fotomultiplicadora da Hamamatsu. Este equipamento apresenta uma lâmpada de xenônio (254 ou 365 nm) ou laser no NIR (980 nm), que trabalha de forma pulsada (~150 W) ou contínua (~450 W). Em relação às condições de medição, a coleta de dados foi realizada a 90° do feixe, com fendas ajustadas para 1 mm e a temperatura ambiente (~25 °C).

4.3.4 Viabilidade do aluminato de zinco como revelador digital

Para o estudo de viabilidade, foi utilizado o ZnAl_2O_4 em pó dopado (0,05% de Tb^{3+} / 0,05% de Yb e 0,025% de Er^{3+}), lâminas de vidro, pincéis, uma fonte luminosa

na região do ultravioleta (365 ou 254 nm) e infravermelho próximo (980 nm). Neste estudo, dois métodos de coleta de digitais foram analisados:

No primeiro método, os voluntários foram instruídos a lavarem as mãos com água e sabão e friccionarem as pontas dos dedos em regiões do corpo com maior oleosidade, como rosto. Em seguida, as pontas dos dedos foram pressionadas sobre lâminas de vidro (Figura 14). As IDLs obtidas foram classificadas como impressões digitais sebáceas. Ao todo, participaram do experimento dez voluntários.



No segundo método, após o período da manhã dedicado às atividades habituais, os voluntários foram instruídos a pressionar as pontas dos dedos sobre lâminas de vidro (Figura 14) sem qualquer preparo prévio ou lavagem das mãos, de modo a simular a deposição natural de impressões digitais no cotidiano. As impressões digitais obtidas por este procedimento foram classificadas como IDLs naturais. Participaram deste segundo experimento os mesmos dez voluntários.

Após a deposição, o pó de ZnAl_2O_4 foi transferido para um pincel de cerdas de fibras de vidro (ZEPHYR® Brush, BVDA), e aplicado sobre a lâmina de vidro contendo a digital. O pincel não entrou em contato com a superfície da lâmina, sendo o pó transferido por meio da rotação do pincel. Após a aplicação, as lâminas foram analisadas sob luz branca artificial, bem como sob radiação na região do ultravioleta (UV) ou, quando necessário, na região do infravermelho próximo (NIR) (Tabela 6).

Tabela 6: Estimulação dos diferentes sistemas luminescentes.

Sistema luminescente	Tipo	Estimulação Comprimento de onda (nm)
Tb^{3+}	DC ¹	365 ou 254 nm (lâmpada)
Er^{3+} e Yb^{3+}	UC ²	980 nm (laser)
Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}	-	365 ou 254 nm (lâmpada) e 980 nm (laser)

NOTA: ¹ Downconversion (DC) e ² Upconversion (UC).

5. RESULTADOS

Este capítulo reúne os resultados obtidos sobre as características da síntese e os resultados das análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, propriedades fotoluminescentes, e da aplicação do aluminato de zinco dopado com lantanídeos na revelação de impressões digitais latentes.

5.1 ASPECTOS GERAIS DA SÍNTESE DO ALUMINATO DE ZINCO

Durante os experimentos, foram observados alguns aspectos gerais da síntese que podem afetar o processo produtivo, tais como a viscosidade aparente do gel precursor e a coloração da chama durante a combustão. Em relação ao primeiro aspecto, observou-se que, no momento de mistura com água, os reagentes foram rapidamente solubilizados, o que já era esperado devido à alta solubilidade dos nitratos e ureia em meio aquoso. Verificou-se ainda que a viscosidade aparente do gel formado na manta aquecedora durante a etapa de homogeneização dos reagentes em água, influenciou na velocidade da reação de combustão realizada em sequência.

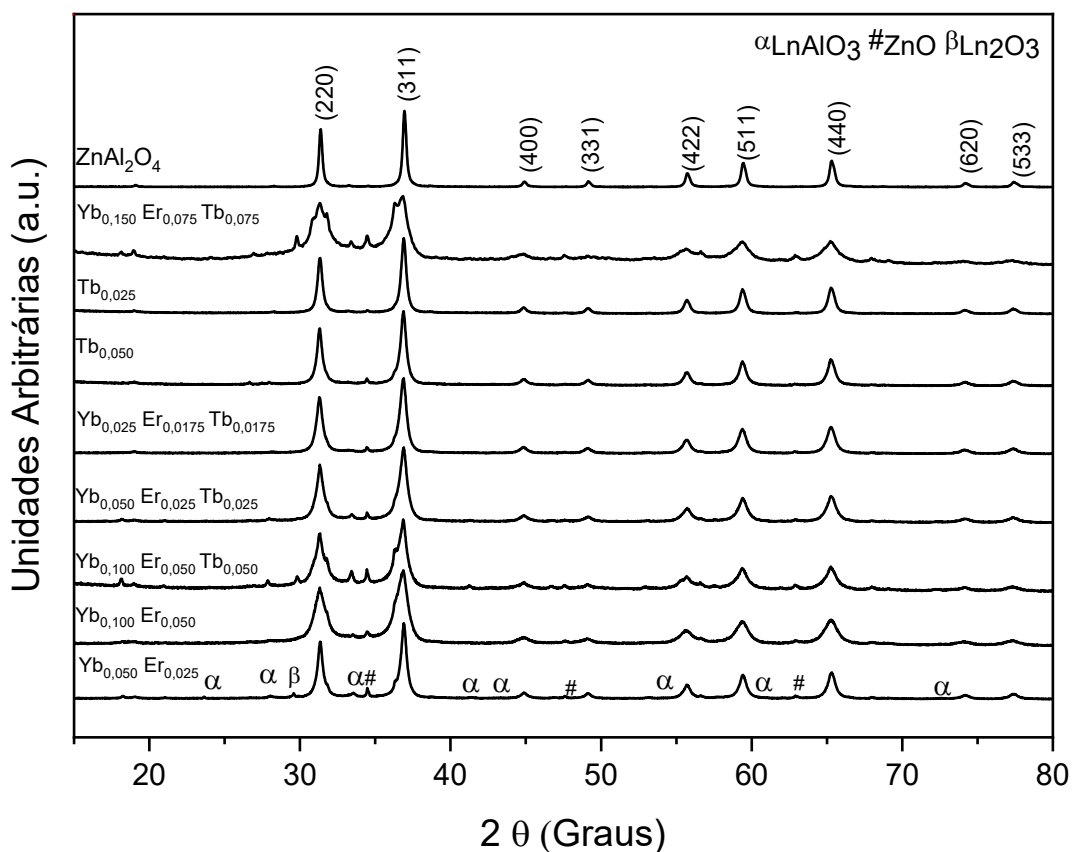
O maior tempo no processo de homogeneização na manta aquecedora promoveu a formação de um gel com maior viscosidade, uma vez que nessa etapa ocorre a eliminação de grande parte das moléculas de água. Após a formação deste gel, as reações de combustão passaram a ocorrer em, aproximadamente, 2 minutos após a introdução do gel no forno a 480 °C. Estes resultados evidenciam a importância de se conseguir um gel com elevada viscosidade antes de seguir para a etapa seguinte, no forno.

Quanto à chama de combustão, foi avaliada a coloração da chama, que se manteve amarela em todos os experimentos, independentemente do tipo e da quantidade dos dopantes utilizados. Isto já era esperado devido a pequena quantidade de dopante, assim como a semelhança eletrônica e química entre os lantanídeos. Ao final dos experimentos, as sínteses de combustão produziram flocos brancos em todos os 8 experimentos realizados, prevalecendo a cor branca que, provavelmente, foi devido a formação do ZnAl_2O_4 . Além disso, durante o processo reacional de combustão observou-se a liberação de uma quantidade de gases, predominantemente CO_2 , H_2O (vapor) e óxidos de nitrogênio (NO_x), provenientes da decomposição dos nitratos e da oxidação da ureia.

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a síntese, os materiais obtidos, na forma de pós brancos, foram macerados até a obtenção de um pó fino e, em seguida, analisados por difração de raios X. Os difratogramas correspondentes às amostras submetidas a tratamento térmico a 900°C são apresentados na Figura 15.

Figura 15: Difratogramas do aluminato de zinco dopado com lantanídeos e difratograma calculado para esta matriz (COD1011001).



Fonte: Autoria própria.

Com base nos difratogramas mostrados, observa-se a formação majoritária da fase cristalina do espinélio de aluminato de zinco por meio da semelhança entre os picos das amostras e o padrão de indexação COD 1011001. Além disso, ocorreu a formação de fases secundárias em menor quantidade, como pode ser visto pelas presenças de picos de baixa intensidade não relativos à fase do espinélio. Estes picos podem estar relacionados a presença de fases como óxido de zinco (ZnO) e aluminato de lantanídeo (LnAlO₃) e óxidos de lantanídeos (Ln₂O₃), que podem se formar durante

o processo de síntese devido a reações secundárias durante o rápido processo de combustão.

Uma vez confirmado a presença majoritário do aluminato de zinco, foi possível definir os índices de Miller, que caracterizam cada plano cristalino formado. É importante destacar que cada pico de difração corresponde a um plano cristalino formado durante o processo de síntese, são eles: (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) e (533).

Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Costa *et al.* 2013, em que foi encontrada uma única fase cristalina do aluminato de zinco quando produzido de forma pura, ou seja, sem dopantes. Porém, Macedo *et al.* 2019 mostraram que, quando o aluminato de zinco é produzido com a presença de dopantes, ocorre a formação de fases secundárias de óxidos de zinco e óxidos de alumínio com os lantanídeos usados.

Uma particularidade que se pode observar na Figura 15 é o comportamento da amostra $\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,075}\text{Tb}_{0,075}$, que tem a maior concentração de lantanídeos (30% em relação ao total em mols de alumínio). Esta amostra apresenta picos mais alargados, assim como apresenta maior quantidade de fases secundárias. Tal resultado está de acordo com a literatura, uma vez que Bráulio (2005) demonstrou que a quantidade ótima de lantanídeo que pode ser incorporado na rede sem a formação de fases secundárias é de até 2,5% em mol. A partir dessa quantidade, observa-se o alargamento e/ou a formação de novos picos de difração com o aumento da concentração de dopantes utilizados.

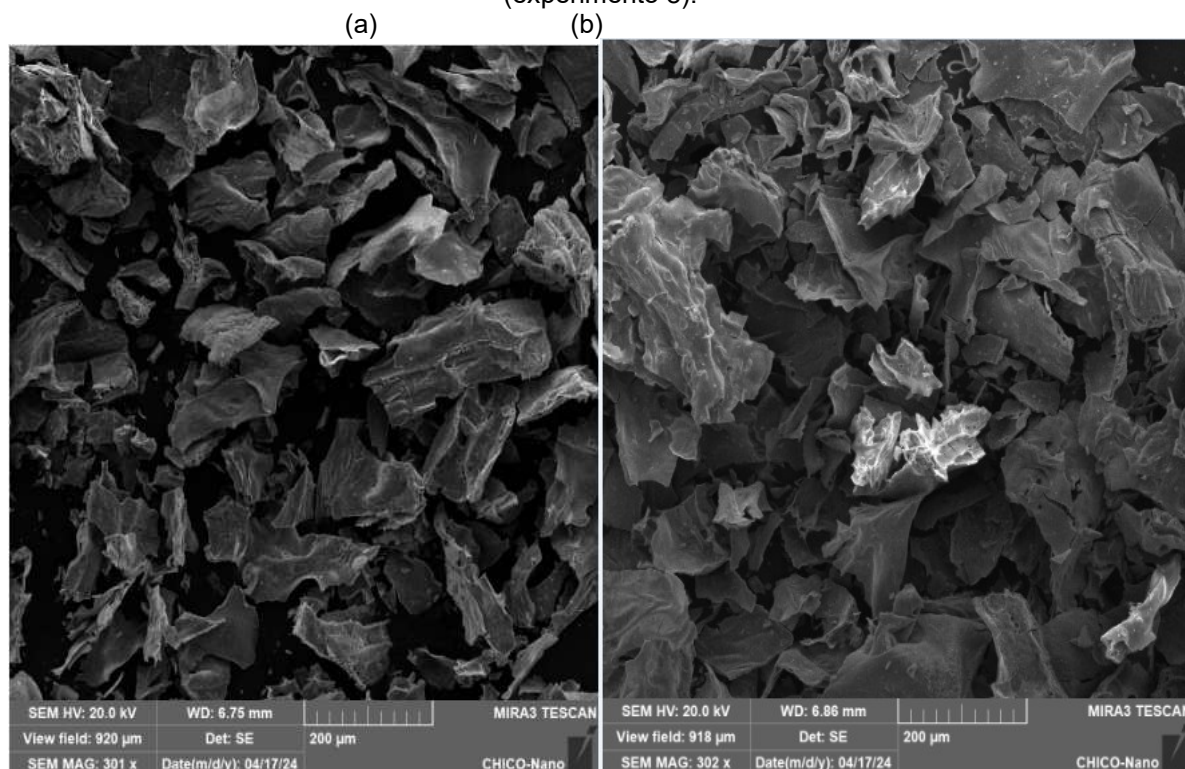
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras de aluminato de zinco, na forma de pó, produzidas via síntese por combustão, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas antes e após o processo de sinterização. Assim, após a etapa de combustão, uma alíquota de cada amostra foi recolhida para análise em MEV; posteriormente, as mesmas amostras foram sinterizadas a 900 °C e novas alíquotas também foram submetidas ao MEV.

A Figura 16 mostra as imagens com as principais características obtidas nestas análises, antes do processo de sinterização. Como pode ser visualizado nas Figuras 16a e 16b, os materiais apresentaram estrutura irregular em forma de aglomerados

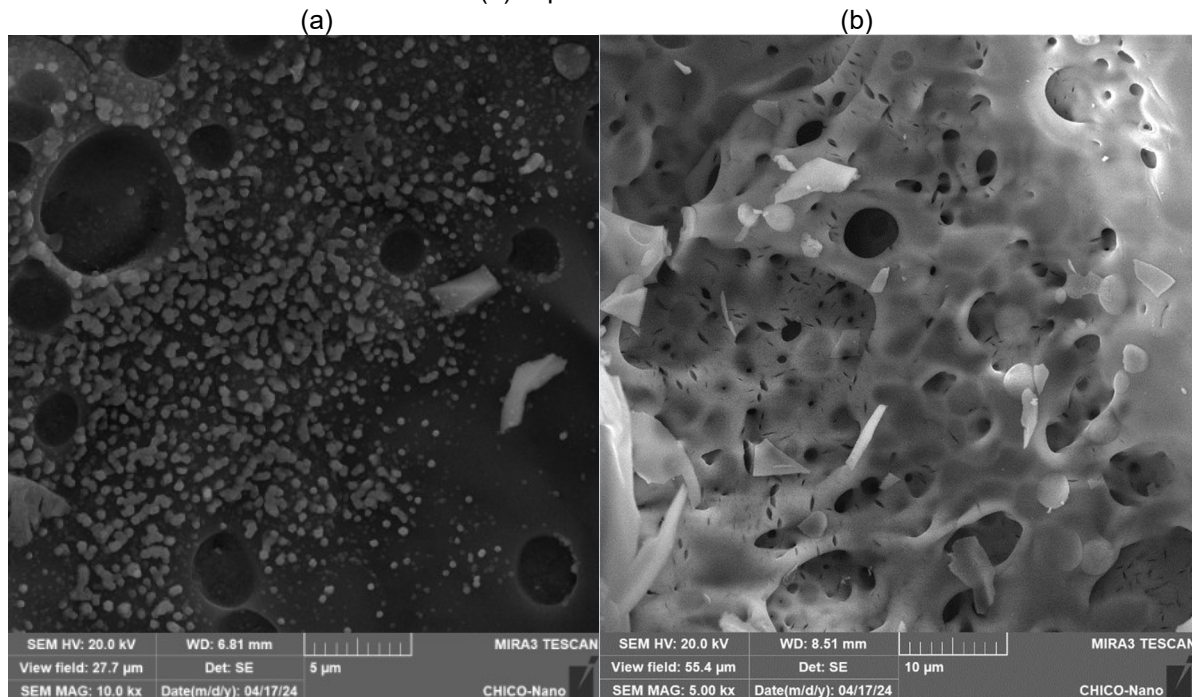
tridimensionais de grande volume. Estes aglomerados são construídos principalmente a partir da união de pequenas partículas com morfologia esferoidal. Outra característica importante foi a presença de uma grande quantidade de cavidades ao longo da estrutura do material, como mostra as Figuras 17a e 17b. Essas cavidades podem ter sido geradas durante o processo de liberação rápida e violenta dos gases do processo reacional de combustão. Todas as amostras antes do tratamento térmico apresentaram as mesmas características, independentemente do tipo e da quantidade de dopante.

Figura 16: Micrografias obtidas por MEV das formas irregulares de amostras não sinterizadas (experimento 8).



Fonte: Autoria própria.

Figura 17: Micrografias obtidas por MEV das cavidades de amostras: (a) experimento 8 sinterizado e (b) experimento 9 não sinterizado.



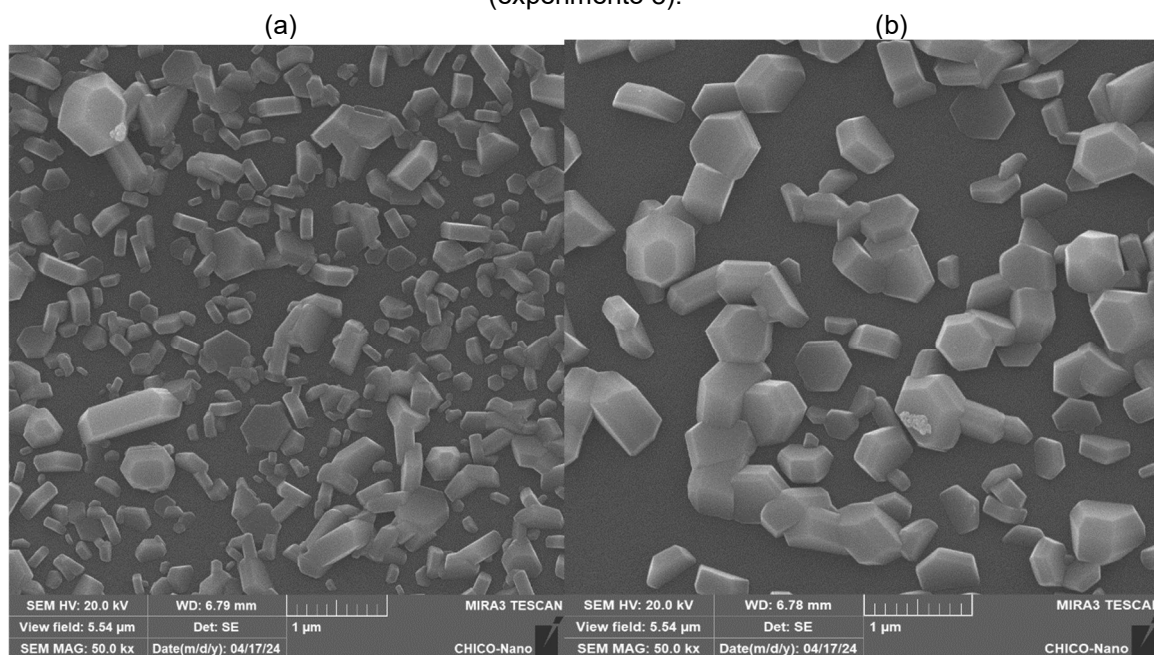
Fonte: Autoria própria.

A Figura 18 mostra a micrografia obtida por MEV após o tratamento térmico das amostras a 900 °C. De forma geral, não foi possível visualizar a coalescência das partículas, que é caracterizada pela formação do “pescoço” característico da sinterização. No entanto, foi observado um adensamento das pequenas partículas esferoidais na estrutura cristalina. Portanto, os resultados indicam que ocorreu sinterização em estágio inicial, predominantemente governada por mecanismos de difusão em estado sólido, mas sem formação evidente de pescoços ou coalescência marcada entre as partículas. De forma geral, independentemente do tipo de dopante utilizado, todas as amostras apresentaram as mesmas características morfológicas após o tratamento térmico.

Ainda neste ponto, foram visualizados na superfície dos aglomerados estruturas com morfologias distintas das amostras pré-tratamento térmico, como pequenos triângulos ou estruturas hexagonais (Figura 18a e 18b). Este comportamento foi mais perceptível nas amostras com maiores concentrações de lantanídeos, principalmente no experimento 8 (dopado com térbio, érbio e itérbio nas maiores concentrações). Uma vez que a análise de DRX mostrou uma maior quantidade de fases secundárias nas amostras com maior teor de lantanídeos, é

possível que estas estruturas distintas estejam associadas as fases secundárias minoritárias encontradas nestas amostras. O ZnO, por exemplo, cristaliza na fase wurtzita, que se caracteriza por uma simetria hexagonal ao longo do eixo c. Esta simetria intrínseca normalmente leva a formação de nanoestruturas com morfologia hexagonal (KUMAR *et al.* 2015).

Figura 18: Micrografias obtidas por MEV após o tratamento térmico das amostras (experimento 8).



Fonte: Autoria própria.

O tamanho médio das partículas da Figura 18a foi de 130 nm. Porém, observa-se um alto grau de irregularidade no formato, o que dificulta a interpretação do tamanho das partículas pela média. Já a Figura 18b apresenta partículas mais regulares, com tamanho médio de 556 nm, e algumas regiões de aglomerados de grãos. Kumar *et al.* (2015) produziram o aluminato de zinco dopado com térbio e mostraram através do MEV a presença de estruturas irregulares e aglomerados semelhantes às obtidas neste trabalho. Eles também destacaram a presença de cavidades e partículas de diversos formatos após o tratamento térmico a altas temperaturas.

Em relação ao tamanho das partículas, os autores reportaram tamanhos de partículas na faixa de 50 a 150 nm e a formação de arranjos com dimensões micrométricas por meio da junção de partículas nanométricas. Além disso, Chávez *et al.* (2025) publicaram um estudo de revisão mostrando a importância de dimensões

nanométricas na faixa de 5 a 40 nm com média por volta de 10 nm, para a aplicação como agente revelador de IDL. Isso porque as dimensões nanométricas citadas facilitam a dispersão do pó em superfícies rugosas e, consequentemente, evita a aglomeração do pó e permite a revelação nítida das digitais.

5.4. LUMINESCÊNCIA

Em relação a caracterização das propriedades luminescentes, as diferentes combinações de dopantes foram submetidas a estimulações ópticas com diferentes fontes: lâmpada na região do ultravioleta (UV) e lasers na região do infravermelho próximo (NIR, *Near-infrared*). A especificação da fonte usada em cada combinação de dopante e os comprimentos de estimulação usados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Especificações sistema luminescente e da estimulação óptica utilizada.

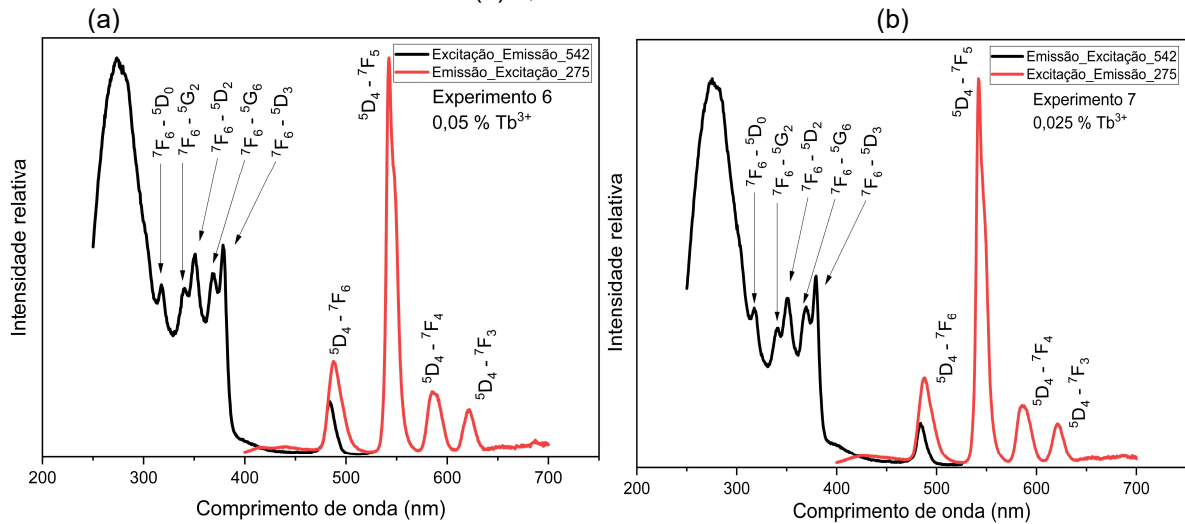
Combinação de dopantes	Configuração do sistema luminescente	Estimulação óptica
Érbio e itérbio	<i>Upconversion</i>	Laser – 980 nm
Térbio, érbio e itérbio	<i>Upconversion e downconversion</i>	Lâmpada UV (254/365 nm), Laser - 980 nm
Térbio	<i>Downconversion</i>	Lâmpada UV (254/365 nm)

O espectro luminescente obtido para a amostra de aluminato de zinco produzida com ausência de dopantes não mostrou picos de emissão luminescente, o que era esperado devido à ausência do dopante, que é o ponto chave para que o mecanismo luminescente ocorra (KUMAR *et al.* 2015).

Quanto ao aluminato de zinco dopado com térbio, foi utilizado um estímulo na região do ultravioleta (configuração *Downconversion*). A Figura 19 mostra os espectros de emissão e de excitação das amostras contendo apenas térbio como íon emissor (0,05 e 0,025% de Tb^{3+}). A curva em preto representa a excitação e a curva em vermelho a emissão do material luminescente. Quando estimuladas na região do UV ($\lambda_{exc} = 275$ nm), foi possível observar a presença de 4 picos de emissão na região do visível: o de maior intensidade, em 545 nm, corresponde a transição $^5D_4 - ^7F_5$, e é o responsável pela coloração verde apresentada por estas amostras quando expostas à radiação UV. O segundo pico mais intenso, em 490 nm, de média intensidade, corresponde a transição $^5D_4 - ^7F_6$. O terceiro, em 590 nm, e o quarto, em 625 nm,

ambos de baixa intensidade, correspondem as transições $^5D_4 - ^7F_4$ e $^5D_4 - ^7F_3$, respectivamente (DONG *et al.* 2015).

Figura 19: Espectro de excitação e emissão do aluminato de zinco dopado com (a) 0,05% e (b) 0,025% de térbio.



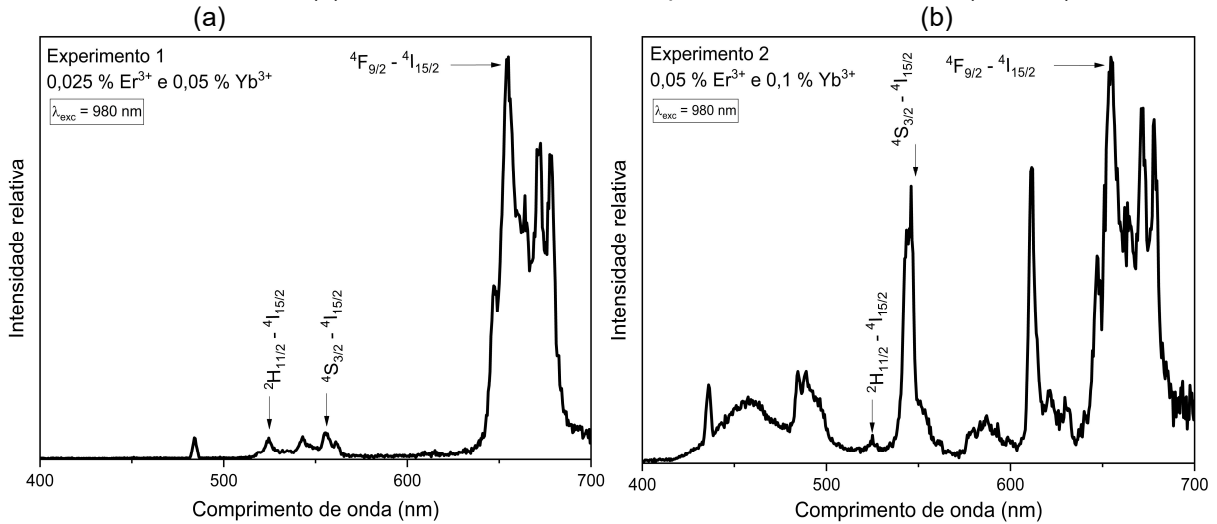
Fonte: Autoria própria.

Os espectros de excitação das amostras apresentaram picos relativos as transições f-f do térbio, além de uma banda mais alargada referente a absorção de energia pela matriz (efeito antena) (ARRUÉ *et al.* 2021; DONG *et al.* 2015). É importante mencionar que não foram observadas diferenças entre os espectros de ambas as amostras. Resultados semelhantes foram reportados por Kumar *et al.* (2015), quando produziram o aluminato de zinco dopado com diferentes concentrações de térbio de 0,1 a 1%.

Em relação ao aluminato de zinco dopado com os íons érbio e itérbio (configuração *upconversion*), foi utilizado um estímulo na região do infravermelho próximo (980 nm). A Figura 20a mostra os espectros de emissão das amostras contendo 0,025% de Er^{3+} e 0,05% de Yb^{3+} , e a 20b mostra a amostra contendo 0,05% de Er^{3+} e 0,10% de Yb^{3+} . Na amostra com o menor teor de lantanídeos (experimento 1), foram observadas as três principais transições do Er^{3+} . A de maior intensidade, observada em 670 nm, corresponde a transição $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$. Já as duas transições de menor intensidade, em 530 nm e 555 nm, correspondem respectivamente as transições $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$. Nota-se que a transição mais intensa apareceu na região do vermelho do espectro eletromagnético, mostrando que a transição $^4F_{9/2}$

– $^4I_{15/2}$ foi a mais favorecida. Isso justifica a cor de emissão observada por esta amostra quando irradiada pelo laser.

Figura 20: Espectros de emissão do aluminato de zinco dopado com (a) 0,025% Er^{3+} e 0,05% Yb^{3+} , e (b) 0,05% Er^{3+} e 0,10% Yb^{3+} , quando excitadas no NIR (980 nm).



Fonte: Autoria própria.

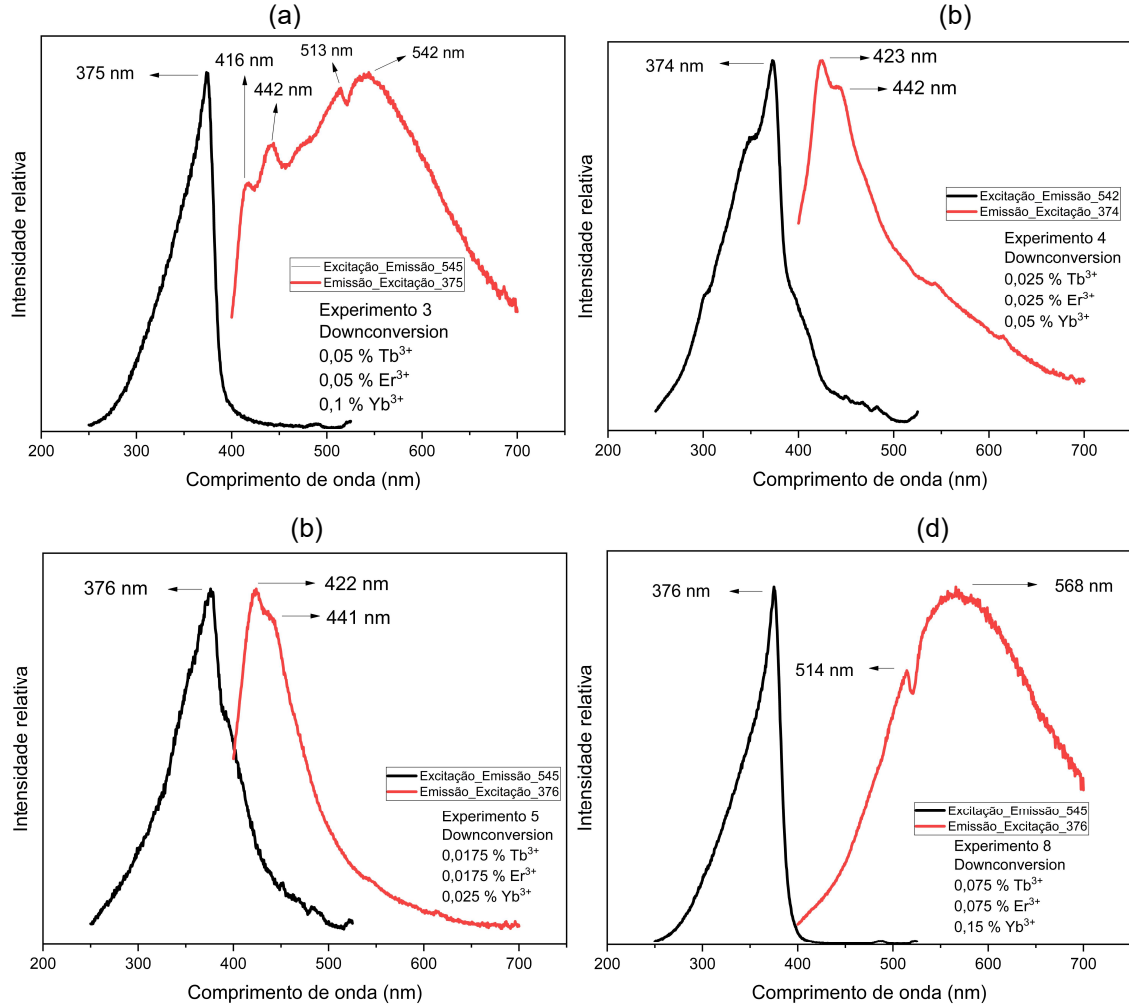
Sistemas contendo Yb^{3+}/Er^{3+} são caracterizados pelo aparecimento destas três transições. No entanto, a intensidade relativa entre elas pode variar em função do tipo de matriz e da quantidade de dopantes. Shyichuk *et al.* (2016) obtiveram o sistema YVO_4 dopado com os íons Yb^{3+} e Er^{3+} e observaram que as transições no verde ($^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$) foram as mais intensas, justificando a coloração verde da amostra quando excitada com o laser de 980 nm. Isso porque a transição $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$, responsável pela emissão no vermelho, é desfavorecida devido a despopulação não-radiativa do nível $^4F_{9/2}$ para níveis $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$, que são intermediários (Lucena *et al.* 2022). Por outro lado, os sistemas $NaYF_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ e $ZnGa_2O_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$, obtidos por Calil Jr (2017), apresentaram maior intensidade para transição $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$, assim como o sistema $ZnAl_2O_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ desenvolvido por Camargo *et al.* (2007). Isso ocorre devido à maior ocupação dos estados intermediários do Er^{3+} e, em seguida, emissão radiativa na região do vermelho (Shyichuk *et al.* 2016).

A amostra contendo um maior teor de íons lantanídeos (experimento 2) também apresentou as transições $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ características do Er^{3+} . No entanto, houve um aumento significativo na intensidade da transição $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (na região do verde) em relação a amostra anterior. Como mencionado anteriormente, este fenômeno é comum em sistemas Er^{3+}/Yb^{3+} , e mostra que esta

transição passou a ser favorecida em sistemas com maior teor de lantanídeos. Isso pode estar relacionado com o fato do nível eletrônico $^4S_{3/2}$ ser mais populado neste sistema. Ainda assim, a transição mais intensa ainda foi na região do vermelho. Ademais, foi observada uma transição em 611 nm, que ainda não foi identificada.

As amostras de aluminato de zinco dopado com térbio, érbio e itérbio foram estimuladas, inicialmente, por radiação ultravioleta. Os espectros de excitação (linha preta) e de emissão (linha vermelha, $\lambda_{exc} = 375$ nm) são apresentados na Figura 21. É possível observar que as transições do térbio foram totalmente, ou quase totalmente, suprimidas na presença dos 3 dopantes. Neste caso, foi observada uma banda larga e intensa da fluorescência da matriz de $ZnAl_2O_4$ cobrindo todo o espectro visível. Apenas nas amostras com o menor teor de lantanídeos, é possível observar duas transições que podem ser atribuídas ao Tb^{3+} . No entanto, estas estão sobrepostas pela banda larga da emissão da matriz. Desta forma, a falta de emissão intensa por parte destas amostras quando excitadas com radiação UV inviabilizam o uso destas como agente revelador de impressões digitais com esta fonte de excitação.

Figura 21: Espectros de emissão do aluminato de zinco dopado com (a) 0,05% Tb³⁺, 0,05% Er³⁺ e 0,1% Yb³⁺, (b) 0,025% Tb³⁺, 0,025% Er³⁺ e 0,05% Yb³⁺, (c) 0,0175% Tb³⁺, 0,0175% Er³⁺ e 0,025% Yb³⁺ e (d) 0,075% Tb³⁺, 0,075% Er³⁺ e 0,15% Yb³⁺, quando excitadas no UV.

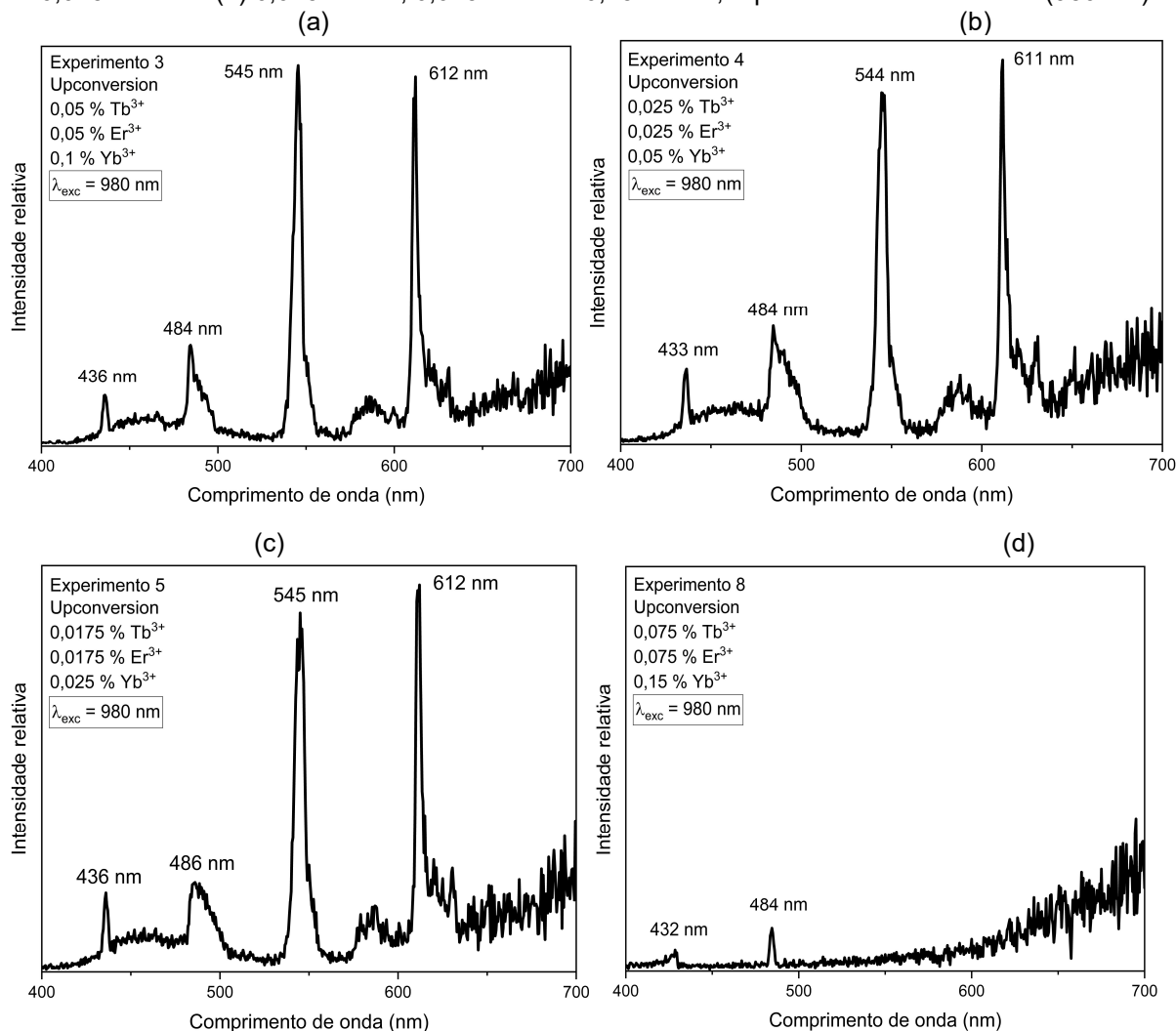


Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 mostra os espectros *upconversion* das amostras dopadas com três lantanídeos. Neste caso, as transições $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ (530 nm), $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (555 nm) e $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (670 nm) esperadas para o Er³⁺ não estão presentes nestas amostras. No lugar, uma transição em 545 nm passa a aparecer, e que pode estar relacionada a emissão do $^5D_4 - ^7F_5$ do Tb³⁺, mesmo após a excitação no NIR. Da mesma forma, o pico em 611 nm poderia estar associado à transição $^5D_4 - ^7F_3$ do Tb³⁺, embora sua presença também necessite de análise mais aprofundada, uma vez que o mesmo aparece também no sistema sem Tb³⁺ (amostra contendo 0,05% Er³⁺ e 0,10% Yb³⁺). Por fim, foi observado o aparecimento de dois novos picos, de baixa intensidade, em 436 nm e em 484 nm. A emissão em 484 nm é compatível com a segunda harmônica da radiação excitante de 980 nm, um artefato óptico comum em medidas de *upconversion* (CALIL, 2017). Já a banda em 436 nm provavelmente não corresponde

a uma emissão real de upconversion, mas sim a um artefato instrumental, possivelmente decorrente de ruído do detector ou luz espalhada do laser, e precisa ser melhor investigada.

Figura 22: Espectros de emissão do aluminato de zinco dopado com (a) 0,05% Tb³⁺, 0,05% Er³⁺ e 0,1% Yb³⁺, (b) 0,025% Tb³⁺, 0,025% Er³⁺ e 0,05% Yb³⁺, (c) 0,0175% Tb³⁺, 0,0175% Er³⁺ e 0,025% Yb³⁺ e (d) 0,075% Tb³⁺, 0,075% Er³⁺ e 0,15% Yb³⁺, quando excitadas no NIR (980 nm).



Fonte: Autoria própria.

Conclui-se, portanto, que as amostras com os três dopantes em conjunto (térbio, érbio e itérbio), nas concentrações utilizadas, não apresentaram picos de emissão característicos e intensos dos lantanídeos com nenhum dos tipos de fontes testadas. Essa supressão da luminescência pode ser explicada por dois mecanismos complementares: a formação de novos canais não-radiativos de transferência de energia e o *quenching* por concentração. No primeiro caso, a co-dopagem tripla

introduz rotas adicionais de transferência de energia entre Yb^{3+} , Er^{3+} e Tb^{3+} , favorecendo processos de desativação não radiativa. Esses canais competem com o processo emissivo desejado e desviam a energia para estados defeituosos e centros emissores intrínsecos da matriz, resultando na predominância da banda larga característica do ZnAl_2O_4 em detrimento das emissões discretas dos lantanídeos (DONG *et al.* 2015). No segundo mecanismo, o aumento da quantidade total de íons lantanídeos na rede intensifica a competição pela energia absorvida, reduzindo a população do nível emissor e diminuindo a eficiência das transições radiativas, um comportamento típico de *quenching* por concentração.

Desta forma, essa configuração de dopagem tripla não é interessante para o objetivo principal deste trabalho, que é o processo de revelação de impressões digitais latentes. Para contornar este problema, estudos futuros precisam avaliar o efeito da quantidade dos dopantes utilizados. No entanto, sistemas *downconversion* e *upconversion* isolados apresentam potencial luminescente para esta aplicação.

5.5 APLICAÇÃO NA REVELAÇÃO DAS DIGITAIS LATENTES

O estudo de aplicação do aluminato de zinco na revelação das impressões digitais latentes foi desenvolvido com as amostras dopadas apenas com 0,05 % térbio e com as amostras dopadas com érbio e itérbio juntos, pois foram as amostras que apresentaram picos de emissão luminescente e com maior intensidade, como mostrado no tópico anterior. A aplicação dos pós luminescentes foi feita com auxílio de um pincel de cerdas de fibra de vidro, de forma lenta e cuidadosa, para que não houvesse deposição em excesso ou mesmo falta de pó, conforme mostra a Figura 23.

Figura 23: Deposição do aluminato de zinco dopado com térbio.



Fonte: Autoria própria.

No primeiro método, no qual foram coletadas IDLs sebáceas, o empoamento foi realizado com o aluminato de zinco dopado com 0,05% de térbio. As Figuras 24 e 25 mostram imagens das digitais reveladas, quando analisadas sob luz branca artificial (Figura 24) e sob radiação UV em 254 nm (Figura 25). É possível verificar que as impressões digitais depositadas apresentaram padrões distintos em termos de nitidez das cristas papilares. Na excitação por luz branca, as IDLs de número 9 e 10, por exemplo, exibiram baixo contraste entre cristas e vales, como pode ser observado na Figura 24. Por outro lado, ainda na luz branca, as IDLs de número 2, 4, 5 e 7 apresentaram contraste elevado e definição das cristas. As demais amostras exibiram contraste intermediário.

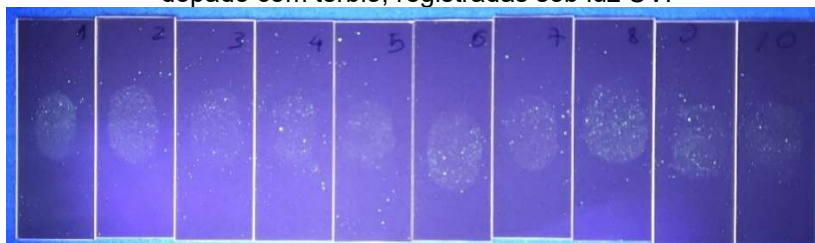
Figura 24: Imagem das impressões digitais sebáceas reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registrada sob luz branca.



Fonte: Autoria própria.

Já sob radiação UV, é possível visualizar com mais detalhe que o pó revelador de aluminato de zinco dopado com térbio não apresentou aderência eficiente às cristas das IDLs sebáceas. Mesmo em digitais enriquecidas com material oleoso, a distribuição do marcador ocorreu de forma irregular, resultando em depósitos pontuais e esparsos. A baixa definição das cristas papilares e a predominância de pontos luminescentes isolados sugerem que o material não conseguiu aderir seletivamente às regiões elevadas da impressão.

Figura 25: Imagem das impressões digitais sebáceas reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registradas sob luz UV.



Fonte: Autoria própria.

Esse comportamento pode estar relacionado principalmente ao tamanho das partículas do agente revelador. Na técnica de empoamento, partículas muito grandes ou agregadas têm dificuldade de se fixar nas microestruturas das cristas papilares. Se as partículas são comparáveis ou maiores do que as cavidades existentes entre cristas e vales, elas tendem a rolar sobre a superfície ou aderir de modo não seletivo, se sobrepondo a vales e prejudicando o contraste e a definição da impressão. A Figura 26 mostra uma imagem ampliada de uma IDL revelada. Nessas imagens, observa-se que o pó luminescente se deposita na forma de aglomerados relativamente grandes, distribuídos de maneira irregular sobre a área da impressão e impossibilitando a visualização das nuances das digitais.

Figura 26: Comparação entre uma IDL sebácea revelada com aluminato de zinco dopado com térbio: registrada sob luz branca (imagem superior) e sob luz UV em 254 nm (imagem inferior).

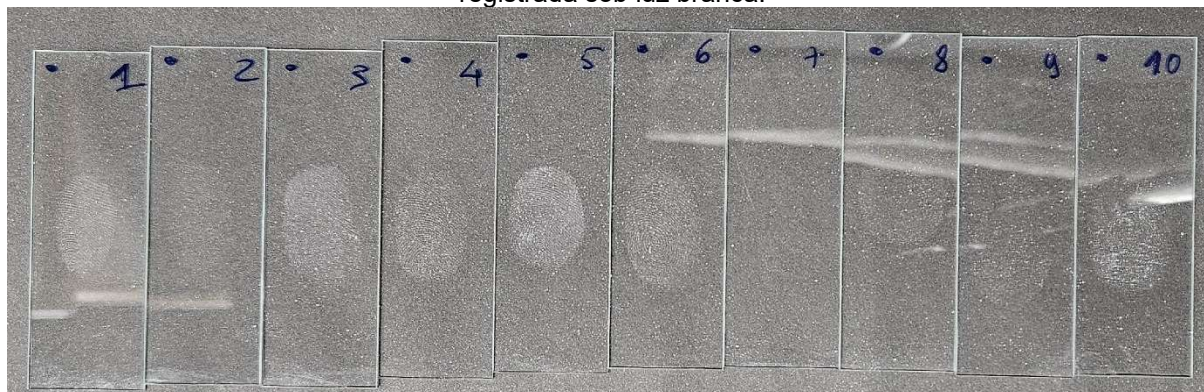


Fonte: Autoria própria.

No segundo método de deposição, no qual os voluntários deixaram IDLs naturais, também foram observados diferentes padrões de nitidez e qualidade nas impressões depositadas: para as IDLs 1, 3, 4, 5 e 6, foi possível visualizar claramente os vales e as cristas quando iluminadas com luz branca. Já para as demais IDLs (2, 7-10), houve pouca nitidez entre os vales e as cristas (Figura 27). Isso pode estar relacionado a variações no tipo e na quantidade de compostos presentes nos dedos dos voluntários no momento da deposição, uma vez que não houve controle da

limpeza das mãos. Isso faz com que uma maior variação na qualidade das IDLs depositadas pelos diferentes voluntários seja esperada.

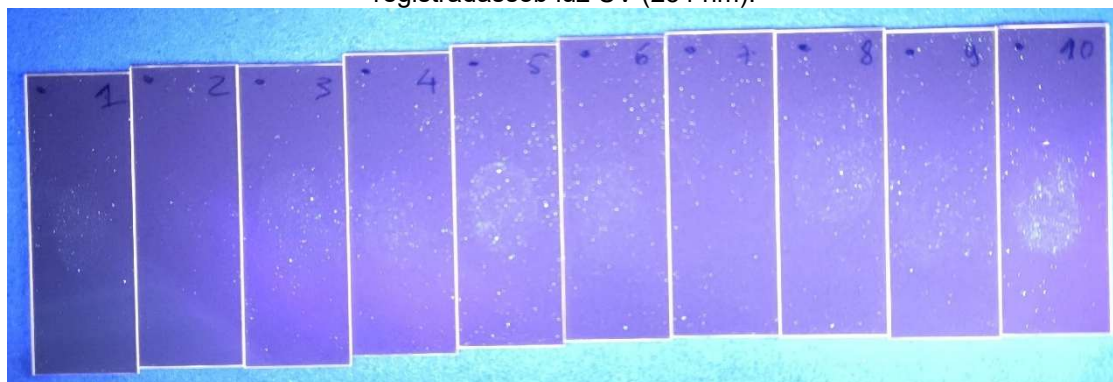
Figura 27: Imagem das IDLs naturais reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registrada sob luz branca.



Fonte: Autoria própria.

A imagem das IDLs naturais reveladas expostas à luz ultravioleta é apresentada na Figura 28. Da mesma forma que ocorreu com as IDLs sebáceas, é possível observar que a distribuição do aluminato de zinco dopado se deu de maneira irregular e não seletiva, resultando em poucos pontos luminescentes dispersos sobre a superfície. No entanto, nas IDLs naturais esse efeito foi ainda mais acentuado, uma vez que a menor quantidade de material oleoso dificulta a aderência das partículas, reduzindo a fixação do pó às cristas papilares. Assim, nas IDLs naturais observou-se uma redução ainda maior na visualização das nuances das digitais. Esses resultados reforçam que a limitação do método não está apenas na composição química da impressão, mas principalmente no tamanho elevado das partículas e na formação de aglomerados, que impedem a deposição fina e seletiva necessária para delinear o relevo das cristas, tornando o material, nessas condições avaliadas, inadequado para a revelação eficiente de impressões digitais latentes.

Figura 28: Imagem das IDLs reveladas com o aluminato de zinco dopado com térbio, registradas sob luz UV (254 nm).



Fonte: Autoria própria.

Jain *et al.* (2025) desenvolveram um estudo de revisão sobre a produção e o uso dos materiais luminescentes na revelação de digitais. Estes autores destacaram o óxido de zinco como material promissor e, também, a importância de serem utilizados em escalas nanométricas. Os autores ainda direcionam para sínteses que usem métodos assistidos por micro-ondas e lasers, uma vez que produzem partículas menores e mais uniformes. Ainda assim, os autores reforçam que a produção de materiais para este propósito ainda é um desafio devido a necessidade de obter partículas em escalas nanométricas, com propriedades físicas controladas, estabilidade do sinal, bom contraste entre a luz emitida e a superfície, e, principalmente, aderência seletiva aos resíduos da digital.

Essas observações estão alinhadas com os resultados obtidos no presente trabalho. Diferentemente dos pós comerciais utilizados em papiloscopia, cuja granulometria é rigorosamente controlada para garantir partículas finas e homogêneas, o aluminato de zinco produzido via combustão apresentou, conforme indicado pelas micrografias de MEV, aglomerados de dimensões relativamente elevadas. Essa característica é compatível com a baixa seletividade observada, reforçando que uma etapa adicional de controle granulométrico seria necessária para otimizar o desempenho do material.

Neste estudo, chegou-se a testar o uso de uma sonda ultrassônica para tentar reduzir a granulometria do aluminato de zinco dopado. Entretanto, o tratamento ultrassônico alterou significativamente a coloração do pó, que passou de branco para um tom acinzentado, indicando possível modificação superficial ou contaminação do material. Por essa razão, optou-se por não prosseguir com esse método e não realizar os testes subsequentes com o pó modificado. Para trabalhos futuros, o refinamento

do material poderá ser alcançado por meio da maceração do pó em almofariz de ágata, seguida de peneiramento para seleção da faixa granulométrica de interesse. Alternativamente, recomenda-se o uso de um moinho de bolas, método que promove moagem mais uniforme e eficiente, permitindo obter partículas menores e com distribuição granulométrica mais controlada.

Em relação ao aluminato de zinco dopado com érbio e itérbio, o material apresentou emissão luminescente principal a 660 nm, que corresponde a região do vermelho no espectro eletromagnético, como mostrado anteriormente. Embora tenha se mostrado promissor em termos de luminescência, sendo possível visualizar sua emissão vermelha quando excitado com o laser, este material apresentou a mesma limitação granulométrica do material dopado apenas com térbio. Adicionalmente, seu processo de estimulação foi realizado com um laser no NIR que concentra a densidade de luz em um único ponto, o que dificultou o registro das digitais completas. Neste caso, o ideal seria utilizar uma fonte de excitação que produza iluminação de campo amplo, em vez de um feixe pontual. Assim, para trabalhos futuros, podem ser empregadas lentes difusoras acopladas ao laser, de modo a espalhar a luz de excitação sobre toda a área da digital, ou ainda fontes NIR projetadas para iluminar superfícies maiores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o aluminato de zinco dopado com diferentes lantanídeos foi sintetizado de forma eficiente pelo método de combustão utilizando ureia como combustível. Os resultados de DRX mostraram que os materiais sintetizados apresentaram como fase majoritária a estrutura do espinélio, com difratograma compatível com a literatura (COD1011001). Adicionalmente, em algumas amostras foi observada a presença minoritária de fases secundárias, identificadas como LnAlO_3 , ZnO e Ln_2O_3 . Os picos de difração relativos às fases secundárias se intensificaram nas amostras com maior teor total de dopante. Isso sugere que o limite de solubilidade da rede foi ultrapassado nestas sínteses. Ainda, as micrografias obtidas por MEV mostraram que o material apresentou partículas aglomeradas e de tamanho relativamente elevado, o que influenciou diretamente o desempenho nas etapas de aplicação forense.

O estudo espectroscópico mostrou que as amostras contendo apenas térbio como centro emissor apresentaram as transições características deste íon, quando excitadas com radiação UV (comprimento máximo de excitação igual a 365 nm). Já as amostras dopadas com itérbio e érbio, quando excitadas no NIR (980 nm), apresentaram as transições características do érbio. No entanto, para as amostras co-dopadas com os três íons simultaneamente (Er^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+}), observou-se supressão quase total das transições características dos íons emissores. Esse fenômeno foi atribuído à formação de novos canais não radiativos e ao *quenching* por concentração.

Quanto à aplicação em impressões digitais latentes, o aluminato de zinco dopado com térbio mostrou desempenho limitado. Nas IDLs sebáceas, embora tenha ocorrido aderência do pó à região depositada, a distribuição das partículas mostrou-se irregular e não acompanhou adequadamente o relevo das cristas, o que prejudicou a definição das digitais sob luz visível e sob radiação UV. Nas IDLs naturais, o desempenho foi ainda inferior, com baixa seletividade e pouca distinção entre cristas e vales. Esses resultados estão diretamente relacionados ao tamanho elevado das partículas, que não são capazes de aderir seletivamente ao padrão fino característico das IDLs.

Por fim, constatou-se que o material produzido ainda necessita de melhorias para aplicação forense. Métodos adicionais de redução granulométrica, como moagem em almofariz seguida de peneiramento ou o uso de moinho de bolas, podem

contribuir para a obtenção de partículas menores e mais homogêneas, aumentando a seletividade e o contraste das impressões reveladas. Portanto, embora o $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Ln}^{3+}$ sintetizado tenha apresentado propriedades luminescentes relevantes, sua aplicação direta como agente revelador de digitais requer otimizações estruturais e morfológicas para alcançar desempenho compatível com métodos já consolidados na papiloscopia.

7. PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, diversas possibilidades podem ser exploradas em estudos futuros. Dentre eles, destacam-se:

- Redução da granulometria: investigar métodos mais eficientes, como moinho de bolas ou maceração seguida de peneiramento, para obter partículas menores e mais homogêneas, melhorando a aderência às cristas das digitais.
- Otimização da síntese: ajustar parâmetros do método de combustão (proporção combustível/oxidante e tratamento térmico pós-síntese) para minimizar fases secundárias e aumentar a eficiência de incorporação dos dopantes.
- Estudo das interações entre dopantes: explorar diferentes proporções de Tb^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} para compreender e reduzir os processos de supressão da luminescência observados nas amostras tripamente dopadas.
- Testes forenses ampliados: aplicar o material refinado em diferentes superfícies e condições de iluminação (NIR de maior área) para avaliar seu potencial como marcador luminescente para revelação de digitais.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, S.; MAITRA, U. Sensitized Lanthanide Photoluminescence Based Sensors—a Review. **Helvetica Chimica Acta**, v. 105, n. 2, 3 janeiro, 2022.
- AGARWAL, K.; RAI, H.; MONDAL, S. Quantum dots: na overview of synthesis, properties and applications. **Materials Research Express**, v. 10, 2023.
- ARAÚJO, V. S. M. **Análise de impressões digitais com o uso do reagente nitrato de prata em diferentes superfícies**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Pau dos Ferros, 2015.
- ARRUÉ, L.; FLORES, J. S.; PIZARRO, N.; ZARATE, X.; HERNÁNDEZ, D. P.; SCHOTT, E. The role played by structural and energy parameters of β -Diketones derivatives as antenna ligands in Eu(III) complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 773, junho, 2021.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, janeiro, 2004.
- BARROS, B. S. **Síntese por reação de combustão, caracterização e propriedades luminescentes do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopado com íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+}** . Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.
- BARROS, V.S.M.; SILVA, A.C.; NOBREGA, B.P.A.G.; OLIVEIRA, C.N.P.; ASFORA, V.K.; AMORIM, L.M.F.; GUZZO, P.L.; KHOURY, H.J. Luminescent dosimetry materials: A review on doped-magnesium tetraborate. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 229, 2025.
- BATTISTON, S.; RIGO, C.; SEVERO, E.C.; MAZUTTI, M.A.; KUHN, R.C.; GUNDEL, A.; FOLETTO, E.L. Synthesis of Zinc (ZnAl_2O_4) spinel and Its application as photocatalyst. **Materials Research**, v. 17, p. 734-738, 2014.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, setembro, 2009.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. Springer: Berlin, 1994.

CALIL J., M. A. **Síntese e caracterização de matrizes inorgânicas baseadas em NaYF₄ e ZnGa₂O₄: propriedades upconversion, downconversion e luminescência persistente**. Tese de doutorado (Doutorado em química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9^a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMARGO, A.S.S.; NUNES, L.A.O.; SILVA, J.F.; COSTA, A.C.F.M.; BARROS, B.S.; SILVA, J.E.C.; SÁ, G.F.; ALVES, S. Efficient green and red upconversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped ZnAl₂O₄ phosphor obtained by combustion reaction. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, 2007.

CARLOS, E.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E.M.C.; BRANQUINHO, R. Solution combustion synthesis: towards a sustainable approach for metal oxides. **Chemistry: A European Journal**, 2020.

CHÁVEZ, D.; GARCIA, C. R.; OLIVA, J.; DIAZ-TORRES, L.A. A review of phosphorescent and fluorescent phosphors for fingerprint detection. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 10-41, janeiro, 2021.

CHEN, Z.; ZHU, H.; QIAN, J.; LI, Z.; HU, X.; GUO, Y.; FU, Y.; ZHU, H.; NAI, W.; YANG, Z.; LI, D.; ZHOU, L. Rare earth ion doped luminescent materials: a review of up/down conversion luminescent mechanism, synthesis and anti-counterfeiting application. **Photonics**, v. 10, 2023.

CHENG, Y.; SUN, K.; GE, P. Up-conversion luminescence in Yb³⁺ / Er³⁺ co-doped ZnGa₂O₄ powder phosphors. **Optik**, v. 170, p. 1-9, 2018.

COSTA, A.C.F.M.; KIMINAMI, R.H.G.A.; SANTOS, P.T.A.; SILVA, J.F. ZnAl₂O₄ co-doped with Yb³⁺/Er³⁺ prepared by combustion reaction: evaluation of photophysical properties. **Journal Matter Science**, v. 48, p. 172-177, 2013.

DE, A.; SAMANTA, B.; DEY, A. K.; CHAKRABORTY, N.; PARYA, T. K.; SAHA, S.; GHORAI, U. K. ZnAl₂O₄:Eu³⁺ Nanoparticle Phosphors Co-doped with Li⁺ for Red Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 1, p. 331-340, dezembro. 2021.

DEGANELLO, F.; TYAGI, A.K. Solution combustion synthesis, energy and environment: best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 64, p. 23-61, 2018.

DONG, H.; SUN, L.; YAN, C. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1608-1634, setembro, 2014.

DEXTER, D. L. Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity. **Physical Review**, v. 108, n. 3, p. 630-633, novembro, 1957.

EHRLER, B.; YANAI, N.; NIENHAUS, L. Up- and down-conversion in molecules and materials. **The Journal of Chemical Physics**, v. 154, 2021.

ELLEUCH, R.; SALHI, R.; AL-QURASHI, S. I.; DESCHANVRES, J.L.; MAÂLEJ, R. Efficient antireflective downconversion Er³⁺ doped ZnO/Si thin film. **Physics Letters A**, v. 378, n. 24-25, p. 1733-1738, maio 2014.

FAUSTINO, W. M. **Design de composto de coordenação com íons lantanídeos: conversores moleculares de luz**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.

FERREIRA, J. G. M. **Produção e formulação de pó magnético preto revelador de impressões papilares latentes a partir do caroço de *Euterpe Oleracea*, Mart e carepa de laminação**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2024.

GAMA, L. L. L. M. **Aplicação de materiais híbridos baseados em polianilina na química forense: Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

GASPAR, S. **Caracterização de pós utilizados na revelação de impressões digitais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.

GOMES, F. M.; PEREIRA, C. M. P.; MARIOTTI, K. C.; PEREIRA, T. M.; SANTOS, N. A.; FRANÇA, H. S.; ROMÃO, W. Estudo de impressões digitais latentes e novos

reveladores por *paper spray mass spectrometry* (PS-MS). **Química Nova**, v. 47, n. 1, p. 1-11, 2024.

GOMES, F. M.; PEREIRA, C. M. P.; MARIOTTI, K. C.; PEREIRA, T. M.; SANTOS, N. A.S.; ROMÃO, W. Study of latent fingerprints – A review. **Forensic Chemistry**, v. 35, setembro, 2023.

GOULART, C.O.L. **Avaliação das modificações químicas nos fragmentos de impressão digital e cocaína depositados na superfície de estojos de armas de fogo, após disparo**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

GRZESZKIEWICZ, K.; MARCINIAK, L.; STREK, W.; HRENIAK, D. Downconversion in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: Pr^{3+} , Yb^{3+} polymorphs for its possible application as luminescent concentrators in photovoltaic solar-cells. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 172-177, setembro, 2016.

GURGEL, C. Reforma do Estado e segurança pública. **Política e Administração**, v. 3, n. 2, p. 15-21, setembro, 1997.

HUANGFU, M.; WANG, M.; LIN, C.; WANG, J.; WU, P. Luminescent metal-organic frameworks as chemical sensors based on “mechanism-response”: a review. **Dalton Transactions**, v. 50, 2021.

IANOȘ, R.; BORCĂNESCU, S.; LAZĂU, R. Large surface area ZnAl_2O_4 powders prepared by a modified combustion technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 260-263, março, 2014.

JAIN, R. K.; ANANYA, S. N.; ANAND, P. J.; SUNIL, D. A comprehensive review on the use of rare Earth-based luminophores for latent fingerprint detection. **Microchemical Journal**, v. 209, 2025.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71 – 79, 1981.

JIANG, W.; YI, J.; LI, X.; HE, F.; NIU, N.; CHEN, L. A comprehensive review on upconversion nanomaterials-based fluorescent sensor for environment, biology, food and medicine applications. **Biosensors**, v. 12, 2022.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750-761, agosto, 1962.

KARIAKA, N. S.; LIPA, A.; NETO, A. N. C.; MALTA, O. L.; GAWRYSZEWSKA, P.; AMIRKHANOV, V. M. Eu^{3+} and Tb^{3+} coordination compounds with phenyl-containing carbacylamidophosphates: comparison with selected Ln^{3+} B-diketonates. **Frontiers in Chemistry**, 2023.

KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f-Elements**. New York: Oxford University Press, 1999.

KUMAR, M.; GUPTA, S.K. An insight into optical spectroscopy of intense green emitting ZnAl_2O_4 : Tb^{3+} nanoparticles: photo, thermally stimulated luminescence and EPR study. **Journal of Luminescence**, v. 168, p. 151-157, 2015.

LEHN, J. Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 29, n. 11, p. 1304-1319, novembro, 1990.

LEITZKE, A.F.; BERNEIRA, L.M.; ROSA, B.N.; MOREIRA, B.C.; MARIOTTI, K.C.; VENZKE, D.; PEREIRA, C.M.P. A química de produtos naturais aplicados a reveladores de impressões digitais latentes. **Química Nova**, v. 45, n. 4, p. 424-434, 2022.

LIAN, J.; MENG, F.; WANG, W.; ZHANG, Z. Recent Trends in Fluorescent Organic Materials for Latent Fingerprint Imaging. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, novembro, 2020.

LIMA, D. L. S. **Técnicas analíticas aplicadas na revelação e caracterização de impressões digitais no âmbito da papiloscopia forense**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em química) – Centro Universitário Campo Limpo Paulista, Campo Limpo Paulista, 2023.

LIMA, N. P. K.; ROSA, B. N.; POLETTI, T.; MOREIRA, B. C.; LEITZKE, A. F.; MARIOTTI, K. C.; CARREÑO, N. L. V.; PEREIRA, C. M. P. As clássicas hidrazonas como reveladores de impressões digitais: uma proposta de química orgânica experimental. **Química Nova**, v. 46, n. 2, p. 215-221, 2023.

LIN, Y.; KARLSSON, M.; BETTINELLI, M. Inorganic Phosphor Materials for Lighting. **Topics in Current Chemistry**, v. 374, n. 2, abril, 2016.

LIU, G.; CHEN, K.; LI, J. Combustion Synthesis of SiAlON Ceramic Powders: A Review. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 28, n. 2, p. 113-125, fevereiro, 2013.

LUCENA, M.A.M.; CÂMARA, S.S.; TALHAVINI, M.; WEBER, I.T. Yttrium orthovanadates phosphors as up-conversion luminescent markers for gunshot residue identification. **Journal of Luminescence**, v. 250, 2022.

MAALEJ, N.M.; QURASHI, A.; BENNOUR, I.; HADDADA, L.R.; SHAIKH, M.N.; ILYAS, M.; AMARA, N.E.B.; MAALEJ, R.; GONDAL, M. Green emitting rare earth $Gd_2O_3: Tb^{3+}$ nanoparticles for rapid imaging of latent fingerprint. **Methods Applications in Fluorescence**, v. 9, n. 2, 2021.

MACEDO, H.P.; MEDEIROS, R.L.B.A.; NASCIMENTO, R.A.B.; OLIVEIRA, A.A.S.; FIGUEIREDO, G.P.; BRAGA, R.M.; MELO, D.M.A. Study of $ZnAl_2O_4$ spinel nanoparticles synthesized using gelatin as organic precursor. **Cerâmica**, v. 65, p. 180-184, 2019.

MELO, J.C.S.; SILVA, A.A.; RIBEIRO, A.S.; TONHOLO, J. Materiais inovadores aplicados a revelação de impressões digitais latentes: uma prospecção tecnológica no contexto mundial das ciências forenses. **Cadernos de Prospecção**, v. 16, n. 4, p. 1075-1092, 2023.

MORENO, S.; BROWN, G.; KLEIN, M.; WANG, Q.; MARKIEWICZ, J. T.; ALEMÁN, E. A.; RUSHTON, C. G.; QUIÑONES, R. Chemical composition effect on latent print development using black fingerprint powders. **Forensic Chemistry**, v. 26, dezembro, 2021.

NOVITSKAYA, E.; KELLY, J.P.; BHADURI, S.; GRAEVE, O.A. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics. **International Materials Reviews**, 2018.

MYERS, R. J.; MAHAN, Bruce M. **University Chemistry**. Benjamin-Cummings Publishing Company, 1987.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, agosto, 1962.

PINATTI, I. M. **Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do CaTiO_3 puro e dopado com samário e sua caracterização óptica e morfológica**. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

PRIYA, R.; NEGI, A.; SINGLA, S.; PANDEY, O.P. Luminescent studies of Eu doped ZnAl_2O_4 spinels synthesized by low-temperature combustion route. **Optik**, v. 204, 2020.

RAZA, M. A.; LATIF, U.; FAZAL, A.; REHMAN, H. U.; BUKHARI, S. M. S.; ERIKSSON, M.; IGBAL, M. J.; ALI, S.; ALMUTARI, B. S. Synthesis and characterization of zinc aluminate electrodes for super capacitor applications. **Electrochimica Acta**, novembro, 2023.

RICHARDSON, F. S. Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 82, n. 5, p. 541-552, outubro, 1982.

SAMEERA, S.; VIDYADHARAN, V.; SASIDHARAN, S.; GOPCHANDRAN, K. G. Nanostructured zinc aluminates: A promising material for cool roof coating. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 4, n. 4, p. 524-530, dezembro, 2019.

SANTOS, T. C. S.; ALMEIDA, A. C. M.; PINHEIRO, D. R.; COSTA, C. M. L.; ESTUMANO, D. C.; RIBEIRO, N. F. P. Synthesis and characterization of colourful aluminates based on nickel and zinc. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, janeiro, 2020.

SANTOS, T. C. S.; PINHEIRO, D. R.; COSTA, C. M. L.; ESTUMANO, D. C.; RIEBIRO, N. F. P. Synthesis and characterization of pigments based on copper-zinc aluminate ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) by combustion. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2332-2343, fevereiro, 2020.

SEN, S.; BOSE, A. Carbon dots: a review of innovations, applications, challenges and future prospects. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 173, 2025.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta. Cryst.**, 751, 1976.

SHARMA, V.; CHOUDHARY, S.; MANKOTIA, P.; KUMARI, A.; SHARMA, K.; SEHGAL, R.; KUMAR, V. Nanoparticles as fingerprint sensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 143, outubro, 2021.

SHYICHUK, A.; CÂMARA, S. S.; WEBER, I. T.; NETO, A. N. C.; NUNES, L. A. O.; LIS, S.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. Energy transfer upconversion dynamics in YO_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} . **Journal of Luminescence**, v. 170, 2016.

SILVA, J. F. **Sínteses e caracterizações de NaNbO_3 dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+}** . Dissertação (Mestrado em ciências) - Universidade federal de Alagoas, Maceió, 2015.

SILVA, W. F. **Controle óptico e térmico das propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos**. Tese (Doutorado em ciências) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

SUMATHI, S.; KAVIPRIYA, A. Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate. **Solid State Sciences**, v. 65, p. 52-60, março, 2017.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

SUN, L.D.; DONG, H.; ZHANG, P.Z.; YAN, C.H. Upconversion of Rare Earth Nanomaterials. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 619-642, abril, 2015.

TSHABALALA, K.G.; NAGPURE, I.M.; SWART, H.C.; NTWAEABORWA, O.M.; CHO, S.H.; PARK, J.K. Enhanced green emission from UV down-converting Ce^{3+} - Tb^{3+} co-activated ZnAl_2O_4 phosphor. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 30, 2012.

TURCHETTI, D. A.; **Síntese e caracterização de sistemas poliméricos conjugados contendo íon európio: correlações entre estrutura, superestrutura e propriedades eletro-ópticas**. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

VADIVEL, R.; NIRMALA, M.; ANBUKUMARAN, K. Commonly available, everyday materials as non-conventional powders for the visualization of latent fingerprints. **Forensic Chemistry**, v. 24, junho, 2021.

VIKAS, R. Y.; LAHARIYA, V.; TAMRAKAR, R. K.; GUPTA, S. K.; KHARE, A. Spectroscopic Characterization and Luminescence Study of Zinc Aluminate Nanocrystals Prepared by Microwave Combustion Method using Natural Black Pepper as Combustion Agent. **Journal of Electronic Materials**, abril, 2023.

WEGH, R.T.; DONKER, H.; VAN LOEF, E.V.D.; MEIJERINK, O.A. Quantum cutting through downconversion in rare-earth compounds. **Journal of Luminescence**, p. 1017-1019, 2000.

WEI, H.; LI, Y.; ZHANG, Z.; LIAO, W. Synergistic solvent extraction of heavy rare earths from chloride media using mixture of HEHHAP and Cyanex272. **Hydrometallurgy**, v. 191, janeiro, 2020.

XU, D.; LI, C.; LI, W.; LIN, B.; LV, R. Recent advances in lanthanide-doped up-conversion probes for theranostics. **Frontiers in Chemistry**, v. 11, fevereiro, 2023.

YADAV, R.S.; MONIKA; RAI, S.B.; DHOBLE, S.J. Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 57, 2020.

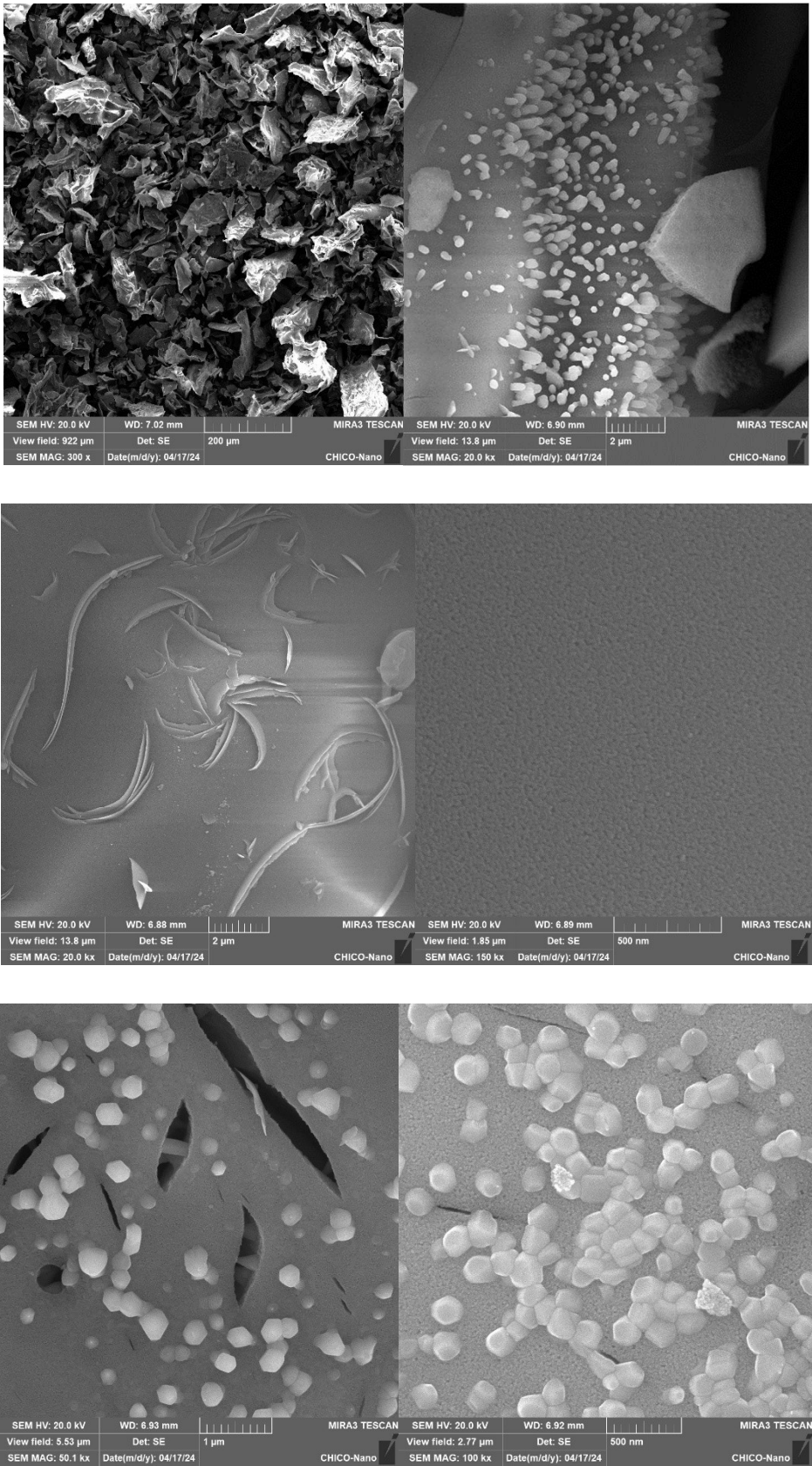
ZHANG, D.; ZHU, B.; REN, S.; WANG, Q.; WANG, Q.; LI, S.; ZHANG, B.; WANG, W. The white light caused by defects and complex cation distribution in $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ magnetic nanocrystals. **Materials research express**, v. 8, 2021.

ZHANG, S.; LIU, R.; CUI, Q.; YANG, Y.; CAO, Q.; XU, W.; Li, L. Ultra-Bright Fluorescent Silica Nanoparticle Embedded with Conjugated Oligomers and Their Application for Latent Fingerprint Detection. **Applied Materials & Interfaces**, 2017.

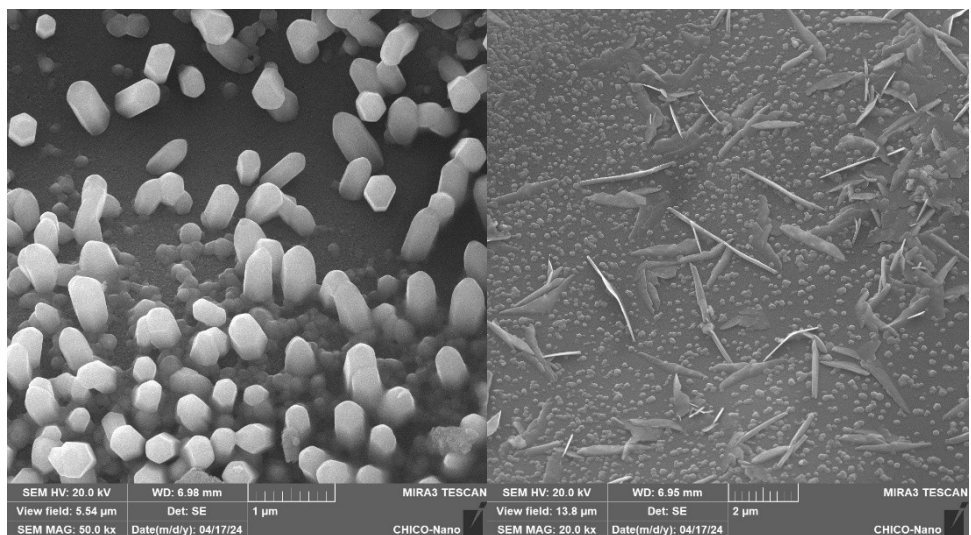
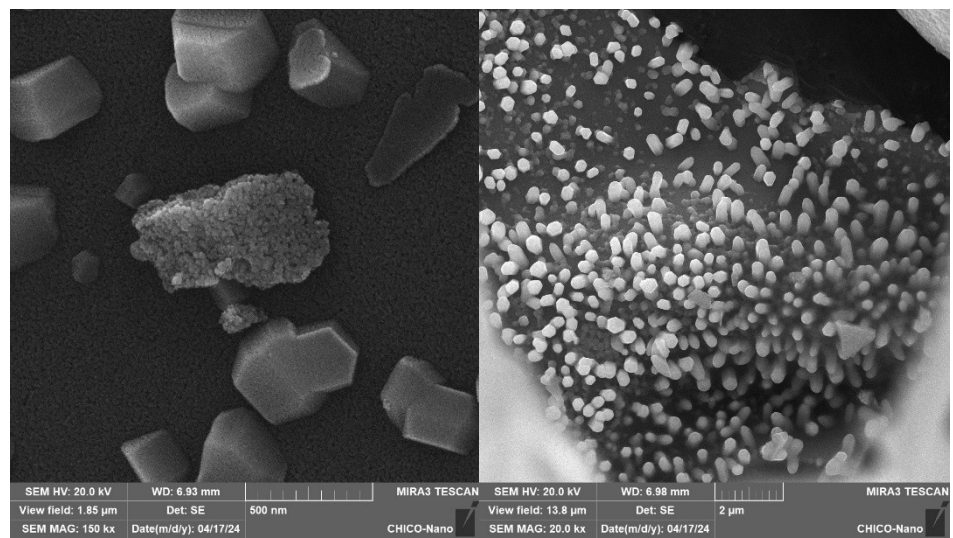
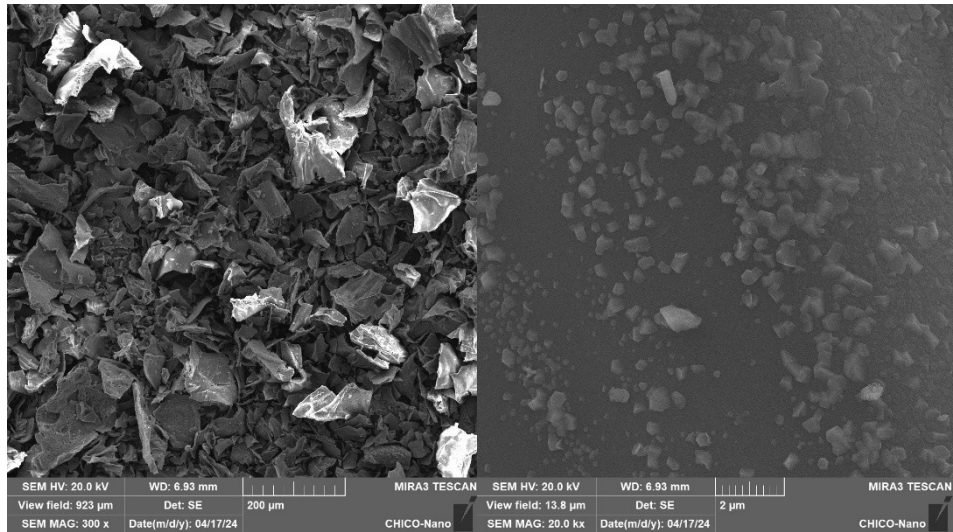
ZHOU, J.; TENG, Y.; ZHOU, S.; QIU, J. Quantum Cutting in Luminescent Glasses and Glass Ceramics. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 3, n. 4, p. 299-308, outubro, 2012.

APÊNDICE - Micrografias feitas por MEV dos experimentos realizados.

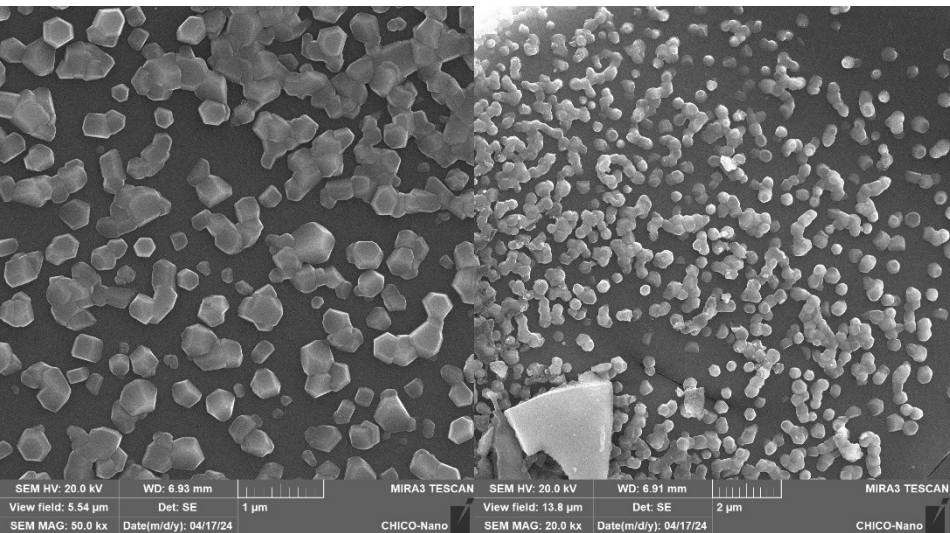
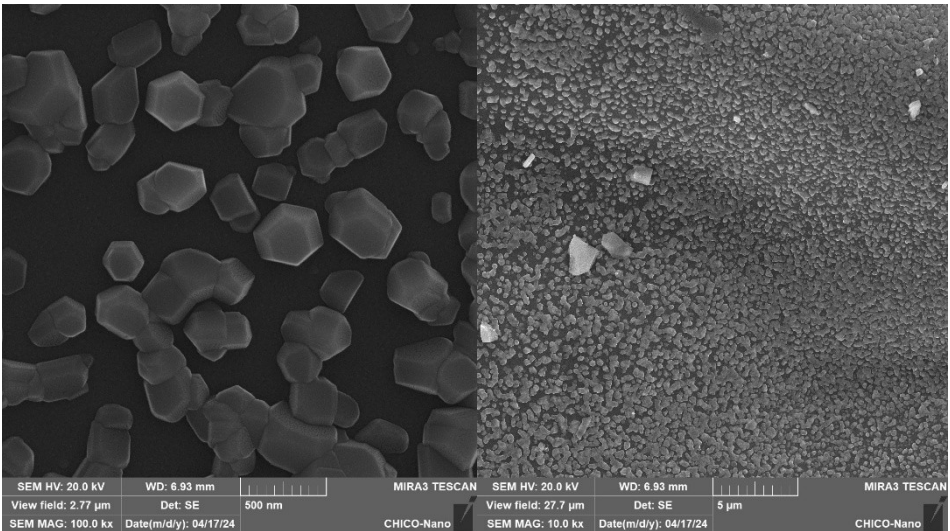
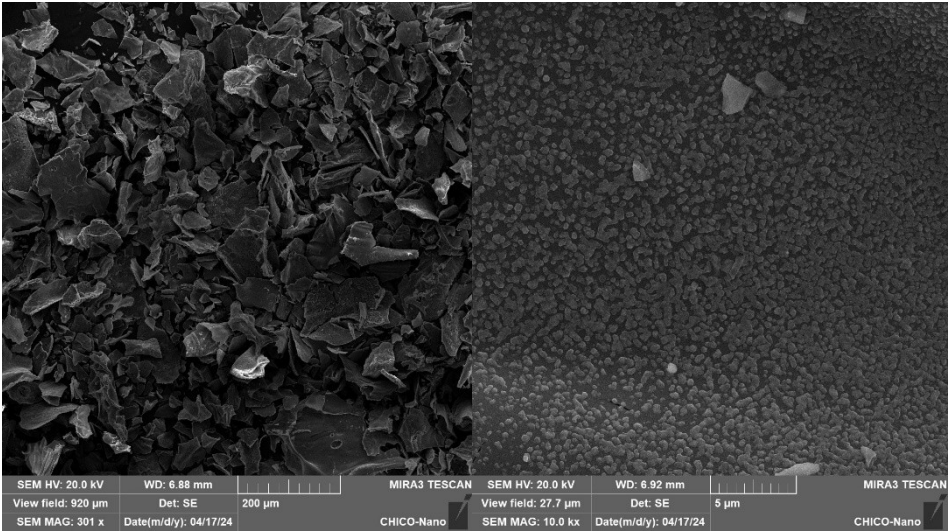
• Experimento 1



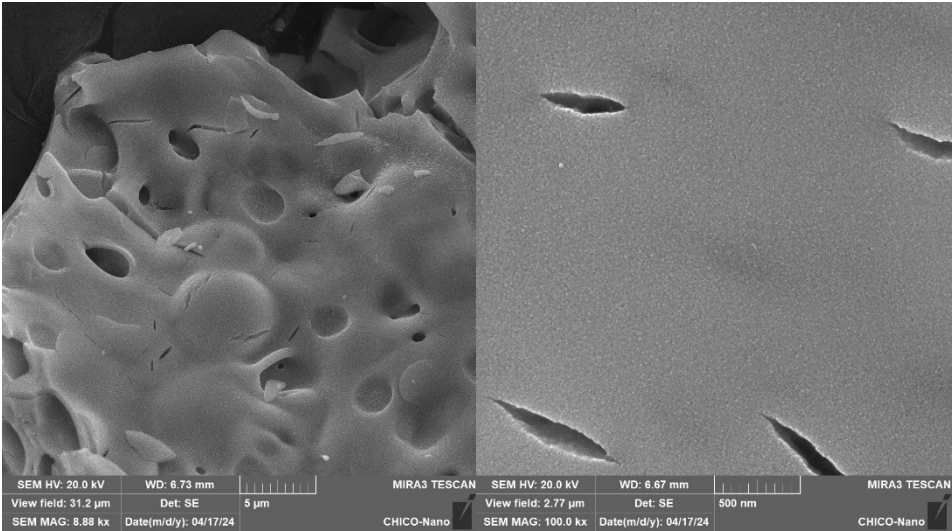
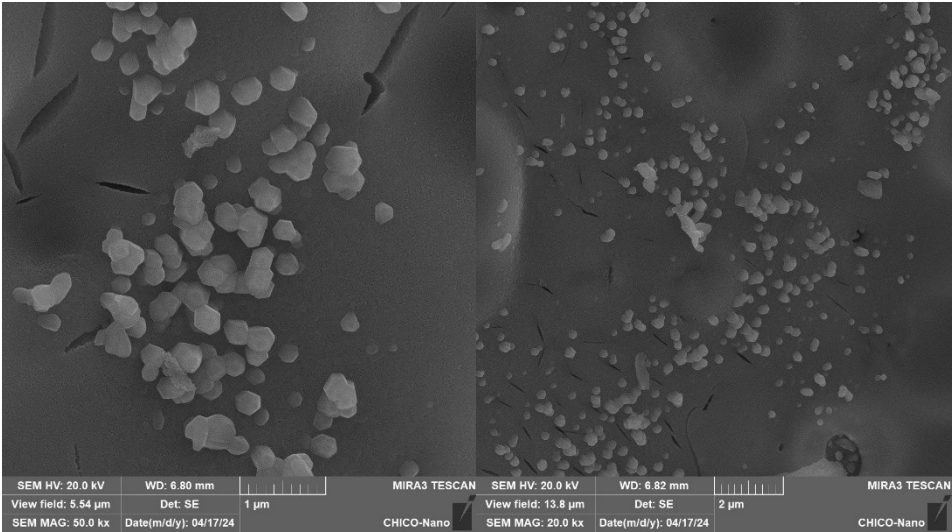
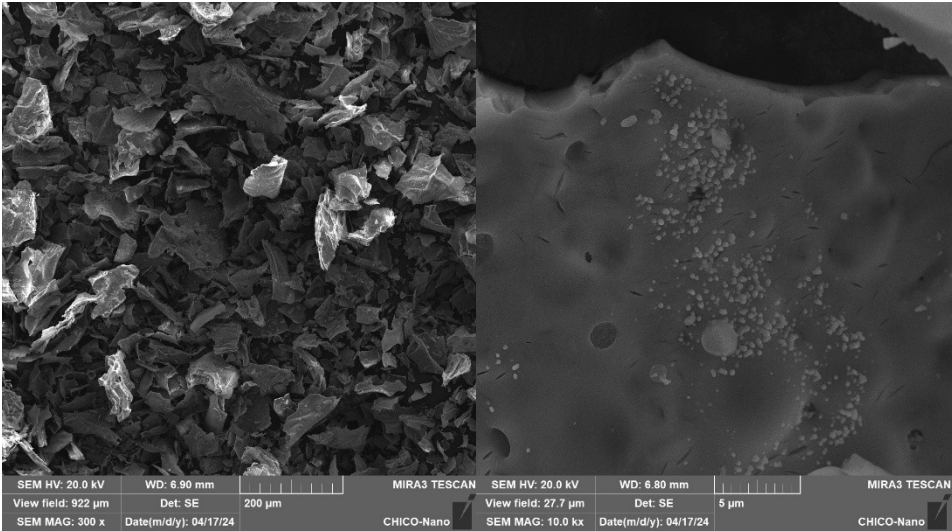
- Experimento 2



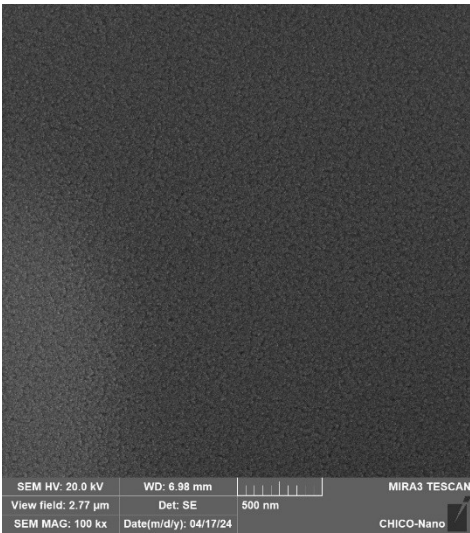
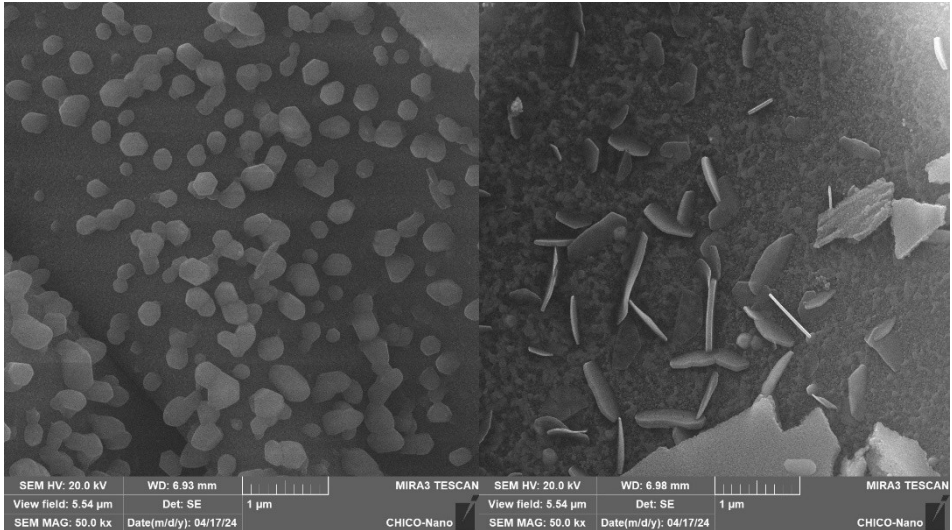
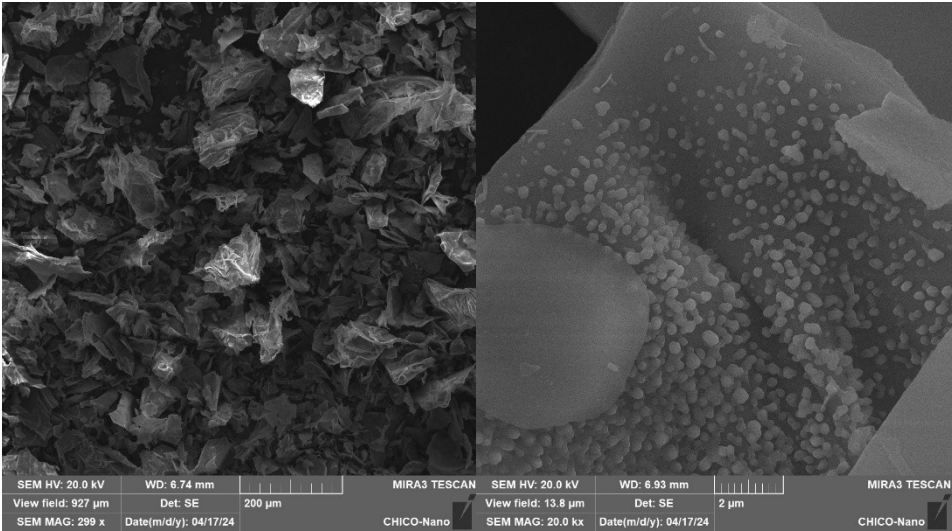
• Experimento 3



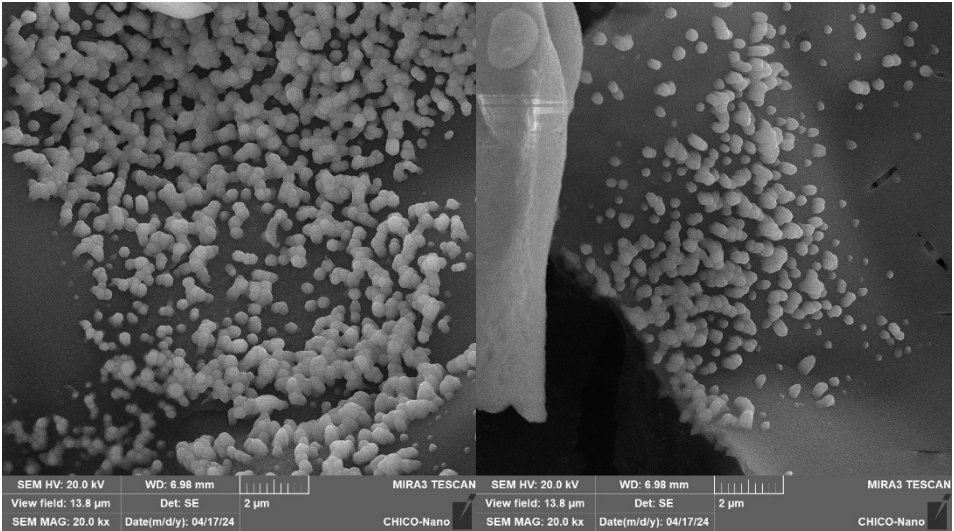
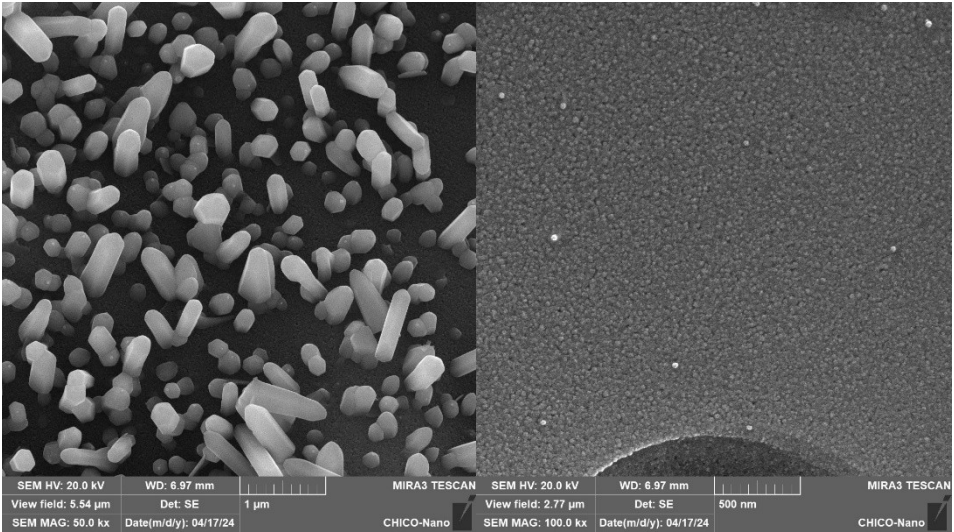
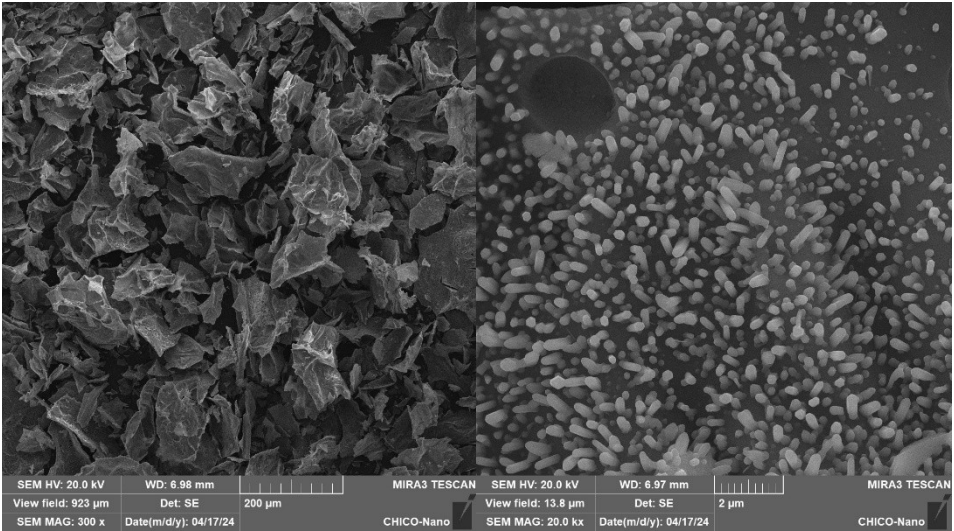
• Experimento 4



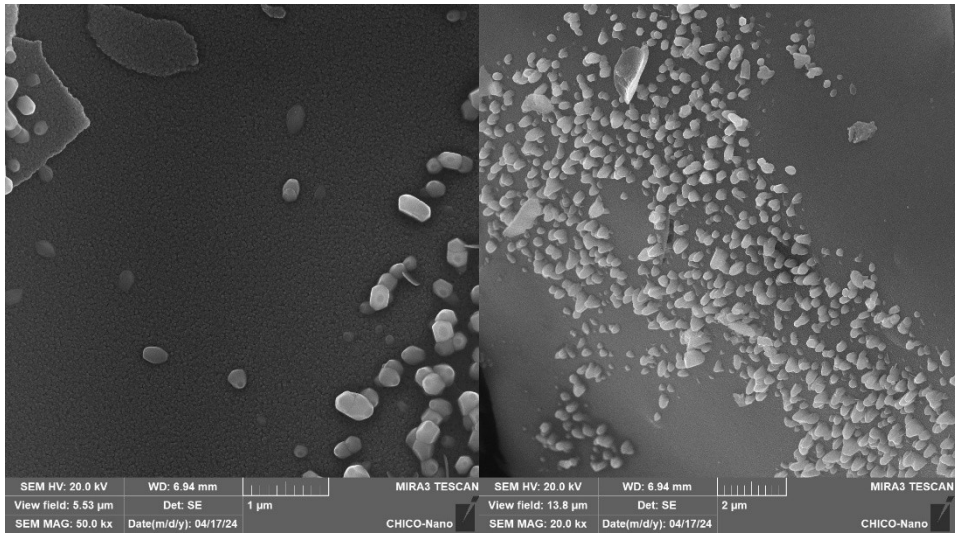
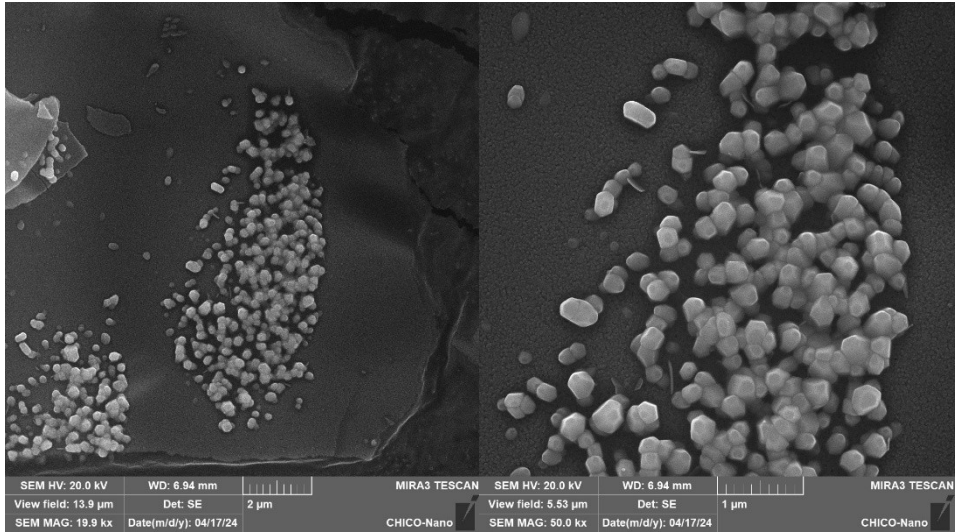
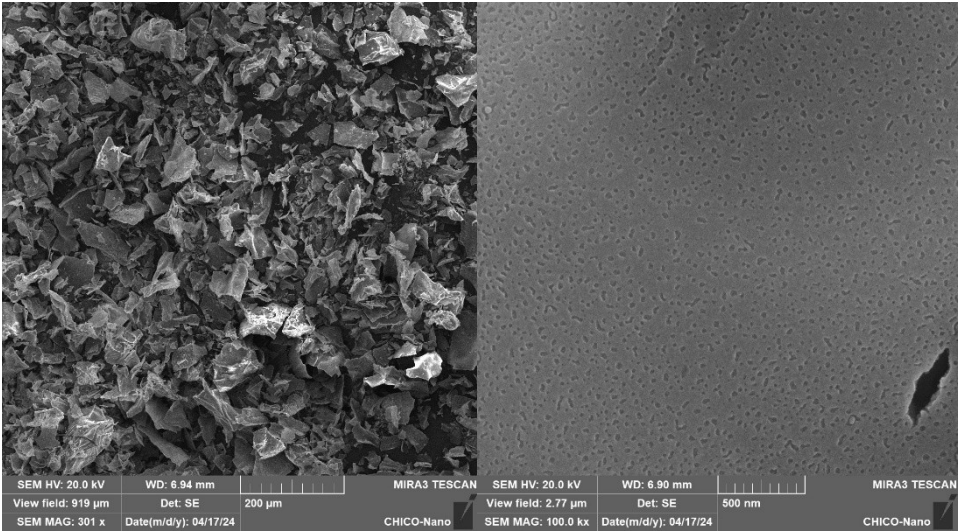
• Experimento 5



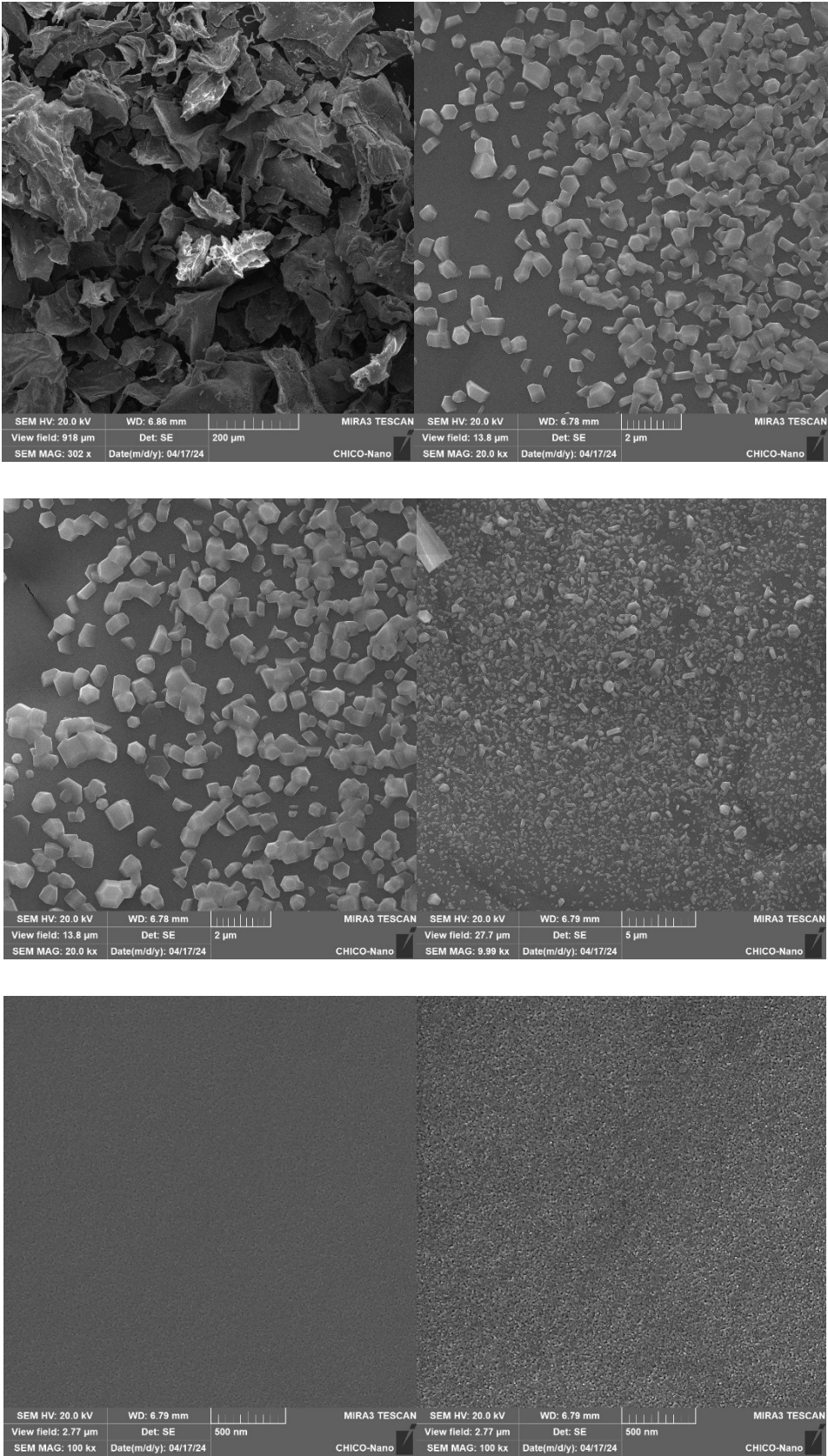
• Experimento 6



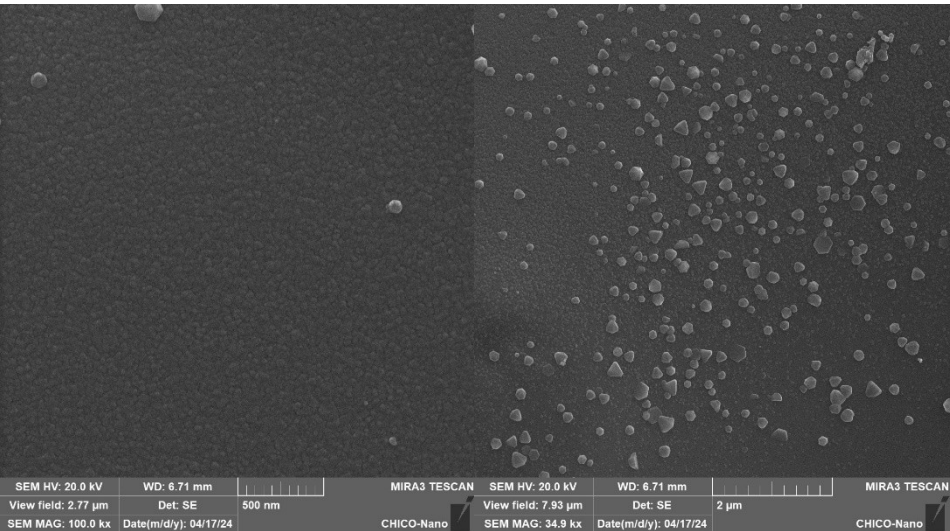
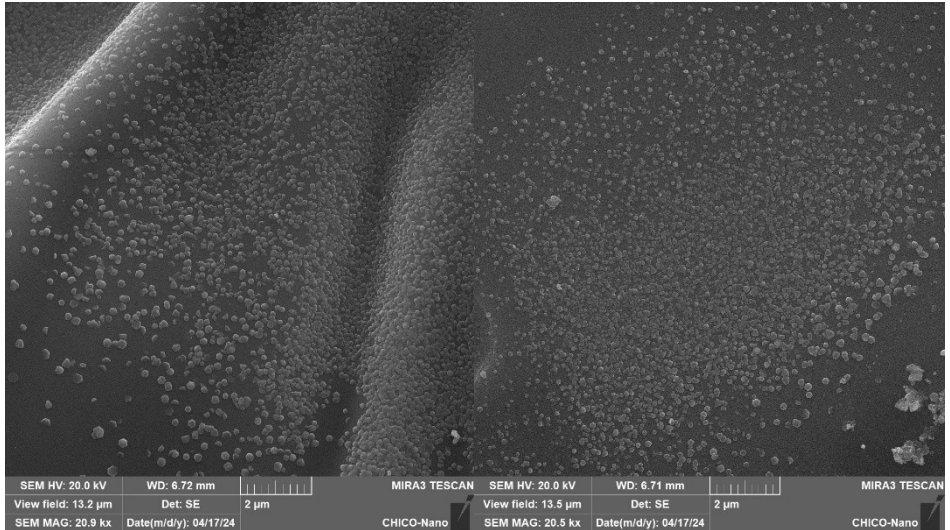
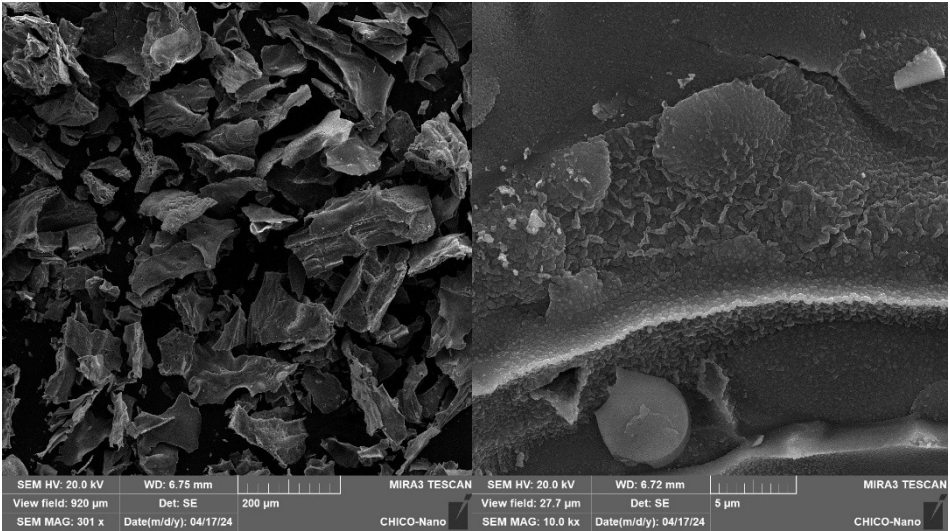
• Experimento 7



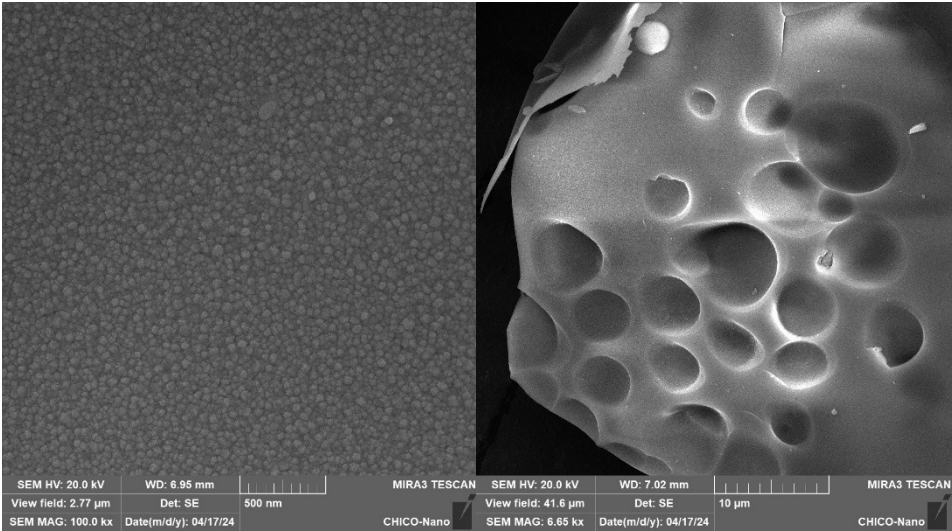
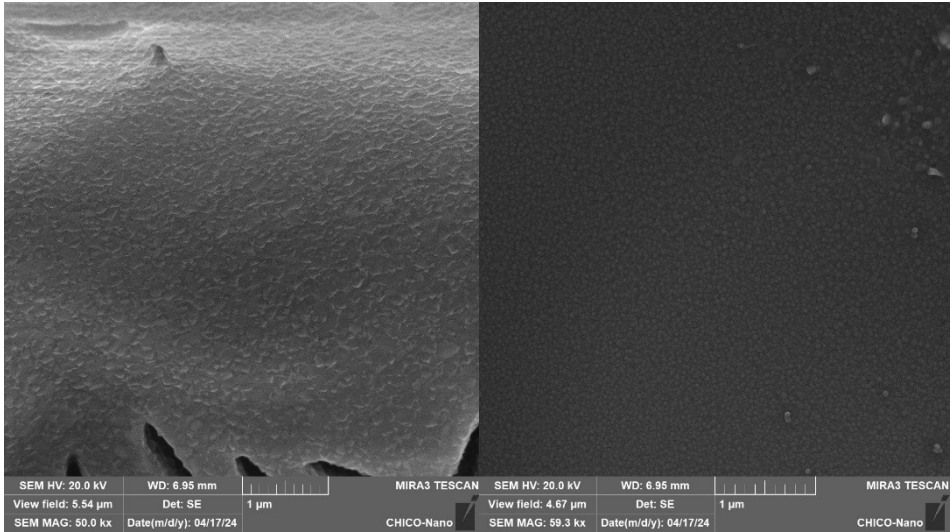
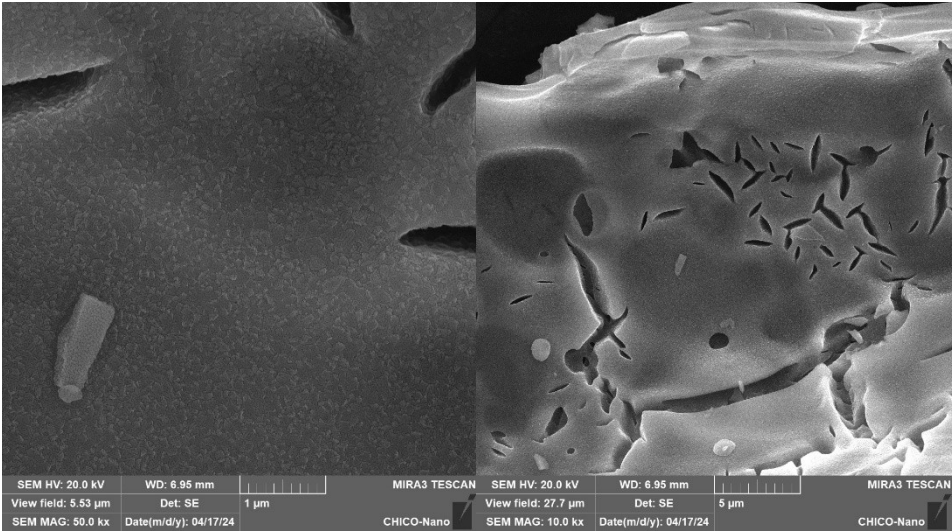
• Experimento 8 (Sinterizado)



• Experimento 8 (Não sinterizado)



• Experimento 9 (sinterizado)



• Experimento 9 (Não sinterizado)

