

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES *UPCONVERSION* DO
YVO₄:Er,Yb APLICADAS AO ESTUDO FORENSE DE
RESÍDUO DE TIRO**

Sarita Silva Câmara

Orientador: Prof. Dra. Ingrid Távora Weber

Brasília, 8 de agosto de 2014.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**LABORATÓRIO DE QUÍMICA INORGÂNICA E
MATERIAIS**

**PROPRIEDADES LUMINESCENTES *UPCONVERSION* DO
YVO₄:Er,Yb APLICADAS AO ESTUDO FORENSE DE
RESÍDUO DE TIRO**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília, como
requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.

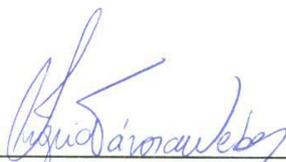
Sarita Silva Câmara

Orientador: Prof. Dra. Ingrid Távora Weber

Brasília, 8 de agosto de 2014.

COMUNICADO

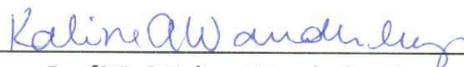
Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Sarita Silva Câmara**, matrícula nº **12/0081563**, intitulada **“Propriedades Luminescentes upconversion do $YVO_4: Er^{3+}, Yb^{3+}$ aplicadas ao Estudo Forense de Resíduo de Tiro”**, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 8 de agosto de 2014.



Profª Drª Ingrid Távora Weber
Presidente de Banca (IQ/UnB)



Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga
Membro Titular (IQ/UnB)



Profª Drª Kaline Wanderley Amáral
Membro Titular (UFPE)

Profª Drª Claudia Cristina Gatto
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 8 de agosto de 2014.

Dedico essa dissertação aos meus pais, Altair e Eusani, e ao meu filho, João Victor, pelo amor e carinho e também ao meu noivo, Alexandre, pelo companheirismo e dedicação essenciais em minhas conquistas e vitórias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelas bênçãos recebidas que permitiram que eu chegasse até aqui.

À minha família pelo apoio incondicional, em especial, ao Alexandre Castro, por sempre está presente nos momentos de dificuldades, ao João Victor, por todo amor e compressão durante esses anos e também a minha Tia Rosa, por ser sempre presente e prestativa.

À minha orientadora, Prof. Dra. Ingrid Weber, por ter aceito me orientar, por estar sempre disponível a ensinar e, principalmente, por contribuir com meu crescimento e formação acadêmica.

À toda família LIMA, pelos momentos de descontração e de companherismo. Especialmente, ao Prof. Dr. Marcelo Oliveira, Kaline Wandreley, Marcos Calil e Marcela Lucena, pelo suporte, ajuda e pelos conhecimentos compartilhados, fundamentais para o amadurecimento e evolução desse trabalho.

Ao Márcio Talhavini e ao Sato, por sempre me receberem cordialmente e se colorarem a disposição contribuindo muito na execução do trabalho.

Ao Nunes pelas análises realizadas.

Às minhas amigas, Marina Vilhena e Verônica Angotti, que estão comigo desde o início dessa jornada, agradeço pela amizade, confidências e desabafo.

À todos os meus amigos, que mesmo longe, sempre estão presentes e são sempre compreensivos com minhas ausências e me fazem muito feliz.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite.

À Central Analítica-IQ pelas análises realizadas.

Aos técnicos, funcionários e todos professores do instituto de química da UnB pela ajuda.

À CAPES e ao INCT-INAME por financiarem a pesquisa.

E, finalmente, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho trata da avaliação da utilização do ortovanadato de ítrio dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} como marcador luminescente *upconversion* para a identificação de resíduo de tiro (GSR) e codificação de munições. O $\text{YVO}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ foi sintetizado por combustão, variando-se a concentração de itérbio entre 0,5 e 8 mol%. Este material foi caracterizado por difração de raios X de pó, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia e espectroscopia de fluorescência, e apresentou resultados satisfatórios para ser incorporado em munições a fim de possibilitar a identificação dos GSR e codificar munições. Os materiais sintetizados com maiores concentrações de itérbio apresentaram maiores intensidades de luminescência por *upconversion*, sendo possível identificar visualmente a luminescência do material tanto em processo *downconversion* ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) quanto em processo *up conversion* ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$). A incorporação desse material nas munições e as análises dos resíduo de tiro gerados indicaram que o $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ possui as características necessárias para serem utilizados como marcadores de GSR, tais como a alta estabilidade térmica e a elevada intensidade luminescente. Também foi possível identificar visualmente a luminescência das partículas coletadas nos resíduos de tiro ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ e 980 nm). Além das propriedades ópticas, o $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ impõe uma assinatura química aos resíduos de tiro, permitindo a sua identificação inequívoca. Estes resultados evidenciaram que o sistema $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ apresenta alto potencial para ser utilizado como marcador para munição, de forma isolada ou associada a outro marcador - o que permite não só a identificação dos resíduos de tiro como também a codificação de munições.

Palavras-chave: *upconversion*, GSR, marcador, luminescência, ortovanadato de ítrio.

ABSTRACT

This work is about the evaluation of using yttrium orthovanadate doped with Er^{3+} and Yb^{3+} as an upconverting luminescent taggant for identifying gunshot residue (GSR) and encoding ammunition. The $\text{YVO}_4: 2\% \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ was synthesized by combustion process varying the concentration of ytterbium between 0.5 and 8 mol%. This material was characterized by X-ray diffraction powder, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and fluorescence spectroscopy, and good results were achieved in order to incorporate this material as GSR taggants and ammunition encoders. The materials synthesized with higher concentrations of ytterbium showed higher intensities of upconversion luminescence, and it was possible to visually identify the luminescence of the material in both processes such as downconversion ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) and upconversion ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$). The incorporation of this material in ammunition and analysis of the gunshot residues indicated that $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ has the characteristics necessary to be used as a GSR taggant, such as high thermal stability and high luminescence intensity. It was also possible to visually identify the luminescence of the particles collected in gunshot residue ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ e}$ 980 nm). Besides the optical properties, the $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ imposes a chemical signature on GSR, allowing their unequivocal identification. These results showed that the $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ system has a high potential to be used as ammunition taggant, both isolated or associated with other taggantes. This fact allows both the identification of gunshot residue and ammunition encoding.

Keywords: upconversion, GSR, taggant, luminescence, yttrium orthovanadate.

LISTA DE SIGLAS

A – Ativador

AAN – Análise por Ativação com Nêutrons

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectroscopy*)

Al – Alumínio

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

Ba – Bário

CBC – Companhia Brasileira de Cartuchos

Cu – Cobre

DRX – Difratorômetro de Raio X, Difratomia de Raios X ou Difratoograma de Raios X

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

Er(NO₃)₃.6H₂O – Nitrato de Érbio hexahidratado

Er₂O₃ – Óxido de Érbio

ESA – Absorção do Estado Excitado (do inglês, *Excited State Absorption*)

ETU – Transferência de Energia por Conversão Ascendente (do inglês, *Energy Transfer Upconversion*)

Eu – Európio

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Espectrômetro ou Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GSR – Resíduo de tiro (do inglês, *Gunshot Residue*)

Ho – Hólmio

ICP-AES – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)

IFSC/USP – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

INC/PF – Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal

IQ/UnB – Instituto de Química da Universidade de Brasília

IR – Radiação Infravermelha

K - Potássio

KBr – Brometo de Potássio

La – Lantânio

LabMic/UFG – Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás

LGSR – Resíduo de Tiro Luminescente (do inglês, *Luminescent Gunshot Residue*)

Ln – Lantanídeos

LnOFs – Redes de coordenação com Lantanídeo (do inglês, *Lanthanide-Organic Frameworks*)

Lu – Lutécio

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura ou Microscopia Eletrônica de Varredura

MOF – Redes de coordenação (do inglês, *Metal-Organic Framework*)

$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – Ureia

NH_4VO_3 – Metavanadato de amônio

NIR – Infravermelho Próximo (do inglês, *Near Infrared*)

NTA – Munição não tóxica (do inglês, *Non Toxic Ammunition*)

O – Oxigênio

PA – Avalanche de Fótons (do inglês, *Photon Avalanche*)

Pb – Chumbo

S – Sensibilizador

Sb – Antimônio

Sc – Escândio

Tb – Térbio

TiO_2 – Dióxido de Titânio

Tm – Túlio

TR – Terra Rara

UC – Conversão ascendente de energia (do inglês, *up conversion*)

UV – Radiação Ultravioleta

V – Vanádio

VO_4 – Ortovanadato

Y – Ítrio

Yb – Itérbio

$\text{YbCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de Itérbio octahidratado

Yb_2O_3 – Óxido de Itérbio

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Ítrio Hexahidratado

YVO_4 - Ortovanadato de Ítrio

$\text{YVO}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ – Ortovanadato de Ítrio co-dopado com Érbio e/ou Itérbio

ZnAl_2O_4 – Aluminato de Zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corte esquemático da munição e seus componentes. Adaptada da ref. [10].....	17
Figura 2 - Imagem MEV/EDS de resíduo de um munição .40 CBC convencional. É possível verificar a forma esferoide e a presença de Pb, Sb e Ba na mesma partícula. [4] ..	22
Figura 3 - a) <i>Stubs</i> e b) porta amostra com <i>stubs</i> . Adaptada das ref. [10,24].....	23
Figura 4 - Corte esquemático de munição CBC livre de chumbo. Adaptada da ref. [10]	24
Figura 5 - Características requeridas em um marcador de resíduo de tiro.	26
Figura 6 – Esquema de absorção e emissão de energia (deslocamento Stokes). P_0 representa a posição de equilíbrio no estado fundamental e P_0' a posição de equilíbrio no estado excitado. Adaptada da ref. [36].....	29
Figura 7 - Espectro esquemático do deslocamento a) Stokes (<i>downconversion</i>) e b) anti-Stokes (<i>upconversion</i>). Adaptada da ref [39]	30
Figura 8 - Sistema com quatro níveis energéticos, com emissão anti-Stokes por ESA. Adaptada da ref. [36].....	31
Figura 9 - Representação de um sistema com quatro estados energéticos com emissão <i>upconversion</i> por Avalanche de Fótons. Adaptada da ref. [40].....	31
Figura 10 - Processo de transferência de energia entre dois íons: a) transferência radiativa ressonante; b) transferência não-radiativa ressonante e c) transferência não-radiativa assistida por fônons, onde ε é a diferença de energia. Adaptada da ref. [37]	33
Figura 11 - Transferência de Energia em processos ETU. Adaptada da ref. [42]	34
Figura 12 - Diagrama parcial de níveis energia do íon a) Er^{3+} e b) Yb^{3+} . Adaptado das ref. [48,51]	37
Figura 13 – Esquemático do Efeito Antena. Adaptada da ref. [46]	38
Figura 14 – a) Cella unitária do YVO_4 e b) O grupo VO_4^{3-} representados pelos tetraedros. Adaptada das ref. [57,58]	39
Figura 15 – FTIR dos marcadores UC 1 a UC 6. Mostra as bandas característica do ortovanadato.....	45
Figura 16 - FTIR dos marcadores UC 1 a UC 6. Inclui a banda de água, provavelmente absorvida pelo KBr.	46
Figura 17 – DRX das amostras de $YVO_4:Er^{3+}$, Yb^{3+} comparadas ao padrão (JCPDS No. 17-0341).....	47
Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV dos marcadores a) UC5 e b) UC6.....	49
Figura 19 - Espectro de EDS e respectivas porcentagens atômica dos marcadores a) UC 5 e b) UC 6, calcinados a 1100°C.	50
Figura 20 - a) Marcador UC6 b) sob radiação IR ($\lambda_{exc} = 980$ nm e c) sob radiação UV ($\lambda_{exc} = 254$ nm)	51

Figura 21 - Espectro de emissão dos marcadores UC1 a UC6 excitado com laser 980 nm (100 mW) e diagrama de energia do íon Er ³⁺ indicando as transições verde e vermelha.	52
Figura 22 – Intensidade de emissão versus o quadrado da concentração de íons Yb ³⁺ na matriz YVO ₄	53
Figura 23 - Dependência da intensidade de emissão verde e vermelha em relação a potência do laser ($\lambda_{exc} = 980\text{nm}$)	53
Figura 24 - Espectro de emissão do marcador UC6 sob excitação UV de 254 nm e diagrama de energia do íon Er ³⁺ indicando as transições verde.....	54
Figura 25 – Resíduos de tiro após disparo de munição contendo marcador UC 6 na (A) armação da pistola, (B) carregador e (C) mãos do atirador, todos sob radiação UV ($\lambda=254\text{ nm}$).	57
Figura 26 – Resíduos coletados da mão do atirador após disparo de munições marcadas com UC5 a) sob radiação Infravermelha – $\lambda_{exc} = 980\text{ nm}$, 400 mW e b) lâmpada UV - $\lambda_{exc} = 254\text{ nm}$, 4 W. Os pontos verdes indicam a presença de LGSR.	57
Figura 27 - Micrografias obtidas por detecção dos elétrons retroespalhados dos resíduos de tiros resultantes dos disparos da a) munição marcada 5 e b) munição marcada 16, coletados das mãos e da arma, respectivamente.	58
Figura 28- Espectro de EDS de resíduos coletados da mão do atirador após disparo das munições dopadas com 2% Er e a) 1% Yb – munição 5 e b) 8% Yb – munição 17.	59
Figura 29 – Espectro de emissão do marcador puro (—), excitado por laser 980 nm e 100 mW e GSR coletado das mãos do atirador após disparo de munição marcada por UC6 (—), excitado por laser 980 nm e 400 mW.	59
Figura 30 - Espectro de emissão do marcador puro (—), excitado por laser 980 nm e 100 mW e GSR coletado da arma após disparo de munição marcada por UC4 (—), excitado por laser 980 nm e 400 mW.....	60
Figura 31 - Micrografias obtidas por detecção dos elétrons retroespalhados dos marcadores a) UC 1, b) UC 2, c) UC 3, d) UC 4, e) UC 5 e f) UC 6, calcinados a 1100°C.	67
Figura 32 - Espectro de EDS e respectivas porcentagem atômica dos marcadores a) UC1, b) UC 2, c) UC 3, d) UC 4, e) UC 5 e f) UC 6, calcinados a 1100°C.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica dos íons Lantanídeos (Ln) e o íon Ítrio.[46]	36
Tabela 2 - Parâmetros de rede dos marcadores calculados pelo programa Rede 93.	48
Tabela 3 - Tamanho do cristalito dos marcadores calculados de acordo com a equação de Scherrer.....	49
Tabela 4 – Relação dos disparos feitos por pistola Glock 9mm utilizando munições NTA com marcadores incorporados a pólvora.	55

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1. RESÍDUO DE TIRO – GSR	17
<i>Formação, composição e morfologia de GSR oriundo de munições convencionais.....</i>	17
<i>Métodos de análise de GSR oriundo de munições convencionais.....</i>	19
<i>Coleta</i>	22
<i>Munições isentas de chumbo</i>	24
<i>Marcadores Luminescentes</i>	26
2.2. MECANISMO DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO	28
<i>Processos radiativos e não radiativos</i>	28
<i>Deslocamento Stokes.....</i>	28
<i>Deslocamento Anti-Stokes.....</i>	29
2.3. TERRA RARA	35
2.4. MATRIZ HOSPEDEIRA.....	38
3. OBJETIVOS	40
3.1. OBJETIVO GERAL	40
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	41
4.1. MATERIAIS E SÍNTESE.....	41
4.2. TESTE COMO MARCADOR DE GSR.....	42
4.3. CARACTERIZAÇÕES.....	43
<i>Difração de Raios X.....</i>	43
<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR.....</i>	44
<i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....</i>	44
<i>Espectrômetro de Dispersão de Energia - EDS</i>	44
<i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	45
5.2. ANÁLISE DA FOTOLUMINESCÊNCIA.....	51
5.3. TESTE DO ORTOVANADATO DE ÍTRIO CODOPADO COM Er E Yb COMO MARCADOR DE RESÍDUO DE TIRO	55

6. CONCLUSÕES	61
7. PERSPECTIVAS	63
8. REFERÊNCIAS.....	64
9. ANEXOS.....	67
ANEXO I	67
ANEXO II.....	68

INTRODUÇÃO

O número de mortes que envolvem o uso de armas de fogo tem crescido no Brasil e no mundo. Nesse contexto, a Ciência Forense desempenha papel fundamental na investigação da verdade. Um rastro de pistas e indícios a respeito de um crime são deixados ao se disparar uma arma de fogo. A análise desses vestígios é essencial para estabelecer a ligação entre o atirador, a arma, o crime e a vítima[1,2].

O disparo de armas de fogo produz resíduos conhecidos por GSR (do inglês, *gunshot residue*) que são essenciais em investigações forenses. Tradicionalmente, utiliza-se a composição inorgânica do GSR para a sua identificação, com a presença dos elementos chumbo, bário e antimônio em uma única partícula esférica. Entretanto, munições livres de metais pesados, conhecidas por NTA (*Non Toxic Ammunition*) produzem resíduos que não possuem morfologia e composição química únicas (como nas munições convencionais), o que dificulta classificá-los como GSR [3,4].

Como tentativa de facilitar o reconhecimento dos resíduos gerados tanto por munições convencionais, quanto por munições ambientais (NTA), alguns materiais luminescentes mostram-se promissores para marcação dessas munições. Entre eles, destacam-se as redes de coordenação (MOF - Metal-Organic Framework) e o aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) por apresentar excelentes propriedades luminescentes quando dopados com íons Terras Raras (TR), pois esses íons possuem inúmeras aplicações devido às suas propriedades espectroscópicas, o que possibilita a confirmação da existência dos resíduos através da análise visual e laboratorial [5,6].

Com base nos aspectos acima abordados, a motivação para esse trabalho baseou-se, principalmente, na possibilidade de se desenvolver um material luminescente utilizando a síntese por combustão (por ser considerado um método de baixo custo que fornece pós cristalinos, com elevada pureza e homogeneidade química) e que pudesse ser usado como marcador luminescente *upconversion*, ou seja, que emita luz quando excitado por radiação infravermelha. Com isso, optou-se em empregar o YVO_4 co-dopado com íons Terras Raras érbio e itérbio como marcador para GSR, já que esta matriz tem se mostrado adequada na incorporação desses íons [7,8]. A caracterização estrutural, morfológica foi realizada a fim de verificar a formação, pureza e composição do material, já os espectros de luminescência

objetivaram avaliar se a intensidade de emissão desse material, quando excitado por radiação infravermelha, era suficiente para que o ortovanadato pudesse ser utilizado como marcador óptico. Em seguida, testes foram realizados para avaliar a viabilidade da inserção desses marcadores em munições ambientais (livres de chumbo) como o objetivo de obter a identificação dos GSR, por elas gerados, de forma inequívoca.

Com isso, a fundamentação teórica buscou abordar aspectos ligados aos resíduos de tiro das munições convencionais e ambientais que abrangem a formação, composição química e histórico da análise desses resíduos a fim de indentificá-los. Também procurou-se discorrer sobre os mecanismos de excitação e emissão de materiais luminescentes, as características dos íons terras raras essenciais para a produção de luz, bem como a matriz utilizada para incorporar esses íons. Em seguida, é apresentado o objetivo geral desse trabalho assim como os específicos.

Já os procedimentos experimentais destinam-se a apresentar a metodologia empregada na síntese do material, como também na sua caracterização e nos testes realizados para marcação de munições ambientais. O capítulo seguinte exhibe os resultados obtidos, bem como a sua discussão, com o intuito de avaliar se o método aqui proposto atingiu o seu objetivo, ou seja, se foi possível identificar resíduos de tiro através do emprego do marcador luminescente $YVO_4:Er, Yb$ previamente incorporado às munições ambientais.

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo pretende facilitar a compreensão do trabalho desenvolvido e para isso aborda temas relacionados às análises dos resíduos de tiro, tanto de munições convencionais quanto de munições ambientais (livres de chumbo), e sua importância nas investigações forenses. Assim, considerações sobre a composição, coleta e os métodos de análise dos resíduos serão abordados a seguir, bem como as limitações e desafios encontrados na identificação dos GSR ao longo do tempo.

1.1. RESÍDUO DE TIRO – GSR

Formação, composição e morfologia de GSR oriundo de munições convencionais

A arma de fogo é utilizada para descarregar o projétil no sentido de um alvo a altíssimas velocidades. Essa velocidade é alcançada graças a expansão gasosa produzida na queima do propulsor. As munições usadas nesse tipo de equipamento possuem uma combinação entre o projétil (também conhecido como bala), o propulsor (propelente ou pólvora) e o iniciador (*primer*) que são embalados em uma cápsula/estojo, formando uma única unidade [2,9], conforme se verifica abaixo.

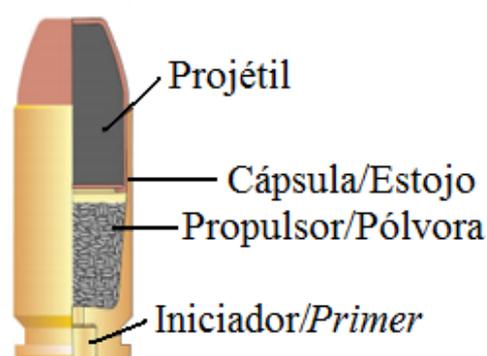


Figura 1 - Corte esquemático da munição e seus componentes. Adaptada da ref. [10].

No momento do disparo, juntamente com o projétil, são expelidos gases e outros resíduos. Esses resíduos são formados tanto por composto orgânicos quanto por inorgânico e são produtos da queima parcial e total da pólvora, do iniciador, lubrificantes, metais do cartucho, bem como da própria arma [3]. Geralmente, esses resíduos são conhecidos

como resíduos de tiro (GSR, do inglês *Gunshot Residue*), e são vestígios que podem auxiliar no esclarecimento de fatos e na elucidação de um crime [11].

Logo após o disparo, os GSR são depositados em diversos lugares: mão, roupa e braços do atirador; superfície do alvo, local do disparo e também na arma. Dessa forma, um estudo detalhado desses resíduos possibilita estabelecer conexões e obter importantes indícios em investigações forenses. Entretanto, nem toda partícula gerada no disparo pode ser caracterizada como GSR. Somente aquelas partículas que tem características únicas, as quais permitem a sua identificação inequívoca (não podendo ser confundidas com partículas geradas por outras fontes), podem ser classificadas como GSR. Por isso, o conhecimento da constituição e forma desses fragmentos se faz necessário para que se possa estabelecer conexões e criar padrões [3,11].

A composição do GSR formado depende da composição do iniciador, que pode variar de acordo com o tipo de munição (fabricante, país de origem, calibre, etc.). Na munição tradicional, o iniciador é composto por um explosivo (estifnato de chumbo), um oxidante (nitrato de bário, dióxido de chumbo ou nitrato de chumbo) e um combustível, com taxa de queima suficientemente elevada para inflamar a pólvora (trissulfeto de antimônio) [9,12-14].

A decomposição do iniciador e da pólvora forma gases em alta pressão. A sequência de reação leva aproximadamente 10 ms para ocorrer. Neste processo, uma grande quantidade de calor é produzida ($T \approx 2.500^{\circ}\text{C}$). Esse ambiente de altíssimas temperaturas propicia a vaporização dos componentes tanto do iniciador quanto da pólvora que, ao entrarem em contato com o ambiente externo, rapidamente se condensam na forma, predominantemente, de partículas esféricas. Apesar do formato e do tamanho das partículas variarem com o tipo de arma e o calibre, a maior parte das partículas típicas de GSR apresentam a morfologia esferoide em função das condições de formação [11,14]. Assim, a Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials – ASTM*), determina que independentemente de sua composição, partículas com morfologia cristalina, ou seja, com cantos afiados definidos, não podem ser consideradas GSR, somente aquelas que apresentarem formato esferoidal. Grande parte dessas partículas possui diâmetro variando entre 0,5 a 5 μm [15,16].

A composição química do GSR é ditada principalmente pelos elementos encontrados no iniciador. Para munições convencionais esses elementos são chumbo (Pb), antimônio (Sb) e bário (Ba). Quando esses três elementos estão combinados em uma única partícula de formato esferoidal, esta é então definida como sendo original ou única para GSR, uma vez que não há outra fonte conhecida desta composição que não o disparo de uma arma de fogo. Outras combinações ou composições individuais desses elementos são classificadas como indicativos de GSR [14,17-19].

Métodos de análise de GSR oriundo de munições convencionais

Em 1933, o Laboratório de Polícia da Cidade do México introduziu o “teste da parafina”. Nesse teste, a mão do suspeito era coberta com cera quente para produzir um molde que em contato com uma solução de N,N'-difenilbenzidina e ácido sulfúrico concentrado revelava a cor azul ao se complexar com nitro-compostos oriundos do propelente [18]. Apesar de conter informações a respeito da distribuição das partículas, o teste é inconclusivo, pois não se pode distinguir nitratos presentes em GSR de nitratos presentes em outras fontes como, por exemplo em tabaco, fertilizantes ou urina [20]. Aleksandar, citado por Oliver Dalby *et al.*, realizou esse mesmo teste em 250 pessoas que não tiveram contato com armas de fogo e quase 47% apresentaram resultados positivos, o que confirmou a baixa confiabilidade e especificidade do teste [3].

Outro teste, para detecção de nitritos, entretanto, menos popular que o da parafina, foi o teste Walker [11]. Nele, utilizava-se papel fotográfico para reter as partículas e era empregada uma solução formada a partir de ácido para-sulfanílico e naftilamina em ácido acético diluído, que apresentava coloração vermelho alaranjado, quando em contato com nitritos, por meio da formação de um azo composto. Este teste apresentou altos índices de falsos negativos, pois existe a possibilidade de oxidação dos nitritos em nitratos ou mesmo, de volatilização na forma de ácido nitroso [21].

Em 1959, Harrison e Gillroy sugeriram que os constituintes inorgânicos (Pb, Ba e Sb) poderiam ser os componentes mais significativos dos resíduos e assim desenvolveram o teste Harrison-Gillroy. Neste teste, um cotonete era umedecido em ácido clorídrico diluído e esfregado na mão do suspeito para reter os resíduos. Após secagem, o cotonete era tratado com uma solução de iodeto de trifenilmetilarsonio e o surgimento de manchas laranjas, indicavam a presença de antimônio. Para detecção do bário, manchas

vermelhas deveriam aparecer quando o cotonete seco fosse tratado com solução de rodizonato de sódio. Com a adição de ácido clorídrico diluído, a ocorrência de pontos lilás confirma a presença de chumbo. A vantagem desse teste, sob os até então existentes, era sua baixa incidência de falsos-positivos, no entanto, ainda persistia a dificuldade em demonstrar a presença dos três elementos concomitantes em uma única partícula [11,20]. Contudo, ainda hoje utiliza-se esse teste nos laboratórios forenses brasileiros. No entanto, a detecção exclusiva de chumbo, antimônio e bário não constitui prova incontestável do disparo, pois esses metais podem ser resultantes de diversas atividades ocupacionais ou ambientais. Por exemplo, partículas que contêm chumbo podem ser resultantes da queima de gasolina, além de ser utilizado em materiais de encanamento, placas de bateria, solda e vidros. O antimônio, por sua vez, pode ser encontrado em várias ligas metálicas, no algodão e em fibras de poliéster. Já o bário, está presente em tintas, em graxa de automóveis e também no papel, que é, provavelmente, a principal fonte contaminante de bário ambiental em mãos [18]. Com isso, técnicas mais sensíveis na identificação desses três elementos começaram a ser desenvolvidas [4,12].

O uso da Análise por Ativação com Nêutrons (AAN) para essa finalidade data de 1962. Nesse processo não destrutivo, as amostras são colocadas num reator nuclear para serem bombardeadas por uma fonte de nêutrons. A energia específica da radiação liberada pela amostra determina os elementos presentes, enquanto que a intensidade da emissão fornece as informações quantitativas. Apesar da análise multielementar do equipamento, a detecção do principal elemento (Pb) apresenta baixa sensibilidade (≈ 10 mg), tornando-se inviável para análises de GSR, além de possuir custo elevado, excessivo tempo de análise e necessidade de profissional capacitado para operar o equipamento [11,18].

Como a dificuldade persistia, outras técnicas foram testadas. Em 1972, utilizou-se a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Na AAS os átomos presentes nas amostras são gerados em seu estado elementar, que possuem absorções específicas para cada elemento quando submetidos a radiação. Contudo, essa metodologia apresenta baixa sensibilidade para Ba e Sb quando a amostra é atomizada por chama. Apesar da tentativa de conferir maior sensibilidade à técnica, substituindo a chama por atomizadores eletrotérmicos, por exemplo, pode-se afirmar somente a presença dos três elementos, mas tal fato não prova que estão todos em uma única partícula. Outra desvantagem é que trata-se de um método destrutivo, o que não é ideal para análises forenses [3,11,18].

Mais tarde, utilizou-se a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) nas análises de GSR. Na ICP-AES, o sinal observado baseia-se nas linhas de emissão características para cada elemento. Além disso, a amostra é submetida à temperatura no plasma provocando uma atomização mais completa dos elementos presente. Assim, permite a identificação de traços de Pb, Ba e Sb apresentando resultados mais satisfatórios que a AAS utilizada anteriormente para identificação de GSR, todavia, ainda é uma técnica destrutiva [3].

A fotoluminescência também foi utilizada para detectar GSR de munições convencionais. Nesse método, utiliza-se baixas temperaturas a fim de verificar a emissão de Pb (385 nm) e Sb (660 nm). A temperatura ideal é atingida com nitrogênio líquido. Em seguida, a amostra é excitada por uma lâmpada de xênon que produzirá luminescência caso os elementos estejam presentes. Entretanto, testes indicaram a presença de Sb em amostras obtidas a partir de disparos de munição isentas desse elemento em sua composição [18].

Apesar de algumas dessas técnicas serem utilizadas nos dias de hoje a fim de identificar resíduo de tiro, ainda persistem numerosas limitações em todas elas. Isso ocorre pelo fato das suas análises serem baseadas, apenas, na detecção dos elementos característicos. A presença de Pb, Ba e Sb, por si só, não comprova que esses metais procedam de uma mesma fonte, isto é, do iniciador da munição e estão numa mesma partícula. Outro fato é que essas metodologias não levam em consideração a possível contaminação ambiental e ocupacional, pois muitas dessas partículas são encontradas em soldas, baterias, tintas, ligas metálicas, tecidos e papeis, por exemplo [16].

As técnicas descritas anteriormente não permitem atestar que os elementos encontrados na amostra são provenientes de GSR, apenas podem sugerir tal ideia. As peculiaridades morfológicas e químicas do GSR só foram possíveis de serem estabelecidas graças ao estudo desses resíduos por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS), pois pode esclarecer aspectos ligados tanto à morfologia quanto à composição química, o que é crucial em uma análise de resíduo de tiro [18].

A Figura 2 mostra uma imagem gerada por elétrons retroespalhados obtida por microscopia eletrônica de varredura e espectro correspondente de EDS de uma partícula que apresenta morfologia esférica e composição elementar contendo os elementos Pb, Ba e Sb,

característicos de GSR de munições convencionais [4]. Por esta razão, o MEV/EDS é considerado hoje a técnica recomendada hoje para a identificação de GSR [4,18].

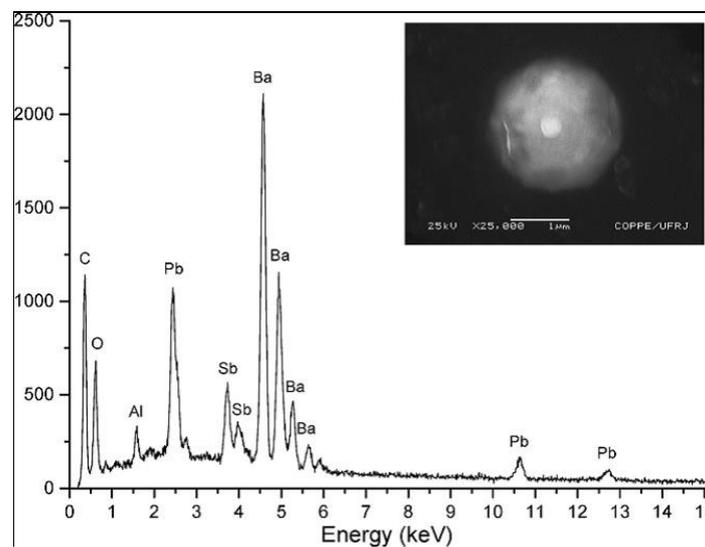


Figura 2 - Imagem MEV/EDS de resíduo de uma munição .40 CBC convencional. É possível verificar a forma esferoide e a presença de Pb, Sb e Ba na mesma partícula. [4]

Apesar do MEV/EDS ser a ferramenta mais utilizada na identificação de GSR existem certas atividades que foram identificadas como fontes de partículas que se assemelham ao GSR e destacaram o potencial erro na sua identificação [19], em especial os artefatos pirotécnicos e as pastilhas de freios. Testes foram feitos em resíduos desse último e algumas partículas apresentaram forma esférica e Pb, Ba e Sb em sua composição [22,23]. Além disso, a análise por MEV/EDS pode ser muito demorada e apresenta custo relativamente alto (tanto de instalação quanto de manutenção dos equipamentos). Desta forma, pode-se considerar que há uma certa incompatibilidade entre análises por MEV/EDS e a rotina pericial.

Coleta

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para coletar amostras de GSR. Mas com a consolidação do MEV/EDS como técnica de análise recomendada para identificação de GSR, o método de coleta mais adequado é aquele que utiliza uma fita dupla face de carbono aderida a um suporte metálico específico, denominado *stub* [3].

As análises por MEV/EDS requerem uma superfície condutora, por esta razão é empregada a fita de carbono. Por ser adesiva em ambos os lados, a fita de carbono adere facilmente ao suporte e permite a coleta das partículas.

Os *stubs* são suportes de amostras específicos para utilização em MEV/EDS (Figura 3). Seu tamanho e formato variam de acordo com o equipamento utilizado.

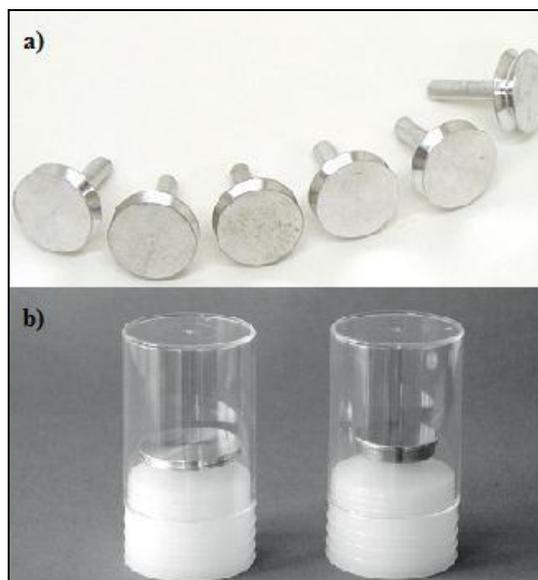


Figura 3 - a) *Stubs* e b) porta amostra com *stubs*. Adaptada das ref. [10,24]

A coleta usualmente é feita pressionando o *stub* contendo fita condutora de carbono sobre diversas superfícies. Não há restrições sobre a forma de coletar mas uma nota técnica da Polícia Federal recomenda fazer 10 contatos com a superfície para garantir a coleta [25]. Isto ocorre porque se trata de uma “coleta cega”. Por apresentarem tamanho reduzido, a visualização a olho nu do GSR é improvável tornando, muitas vezes, a coleta morosa e incerta, o que certamente influenciará o resultado final das análises, podendo alterar o resultado real caso não seja feita de forma adequada. Em casos reais, somente algumas partículas de interesse podem ser encontradas nas mãos do suspeito e podem não ser possível fazer a distinção entre uma partícula ambiental e uma partícula produzida por um tiro [3,11].

Com relação ao local de coleta, ele é bastante variado. O GSR pode ser depositado nas mais diversas regiões como, por exemplo, partes do corpo (tanto da vítima quanto do atirador), portas, janelas, roupas e todas as outras superfícies que estão nas imediações de um disparo. Em geral, faz-se a coleta nos locais de maior probabilidade de se encontrar as partículas de GSR. No caso de suspeitos, esta região corresponde ao dorso da mão, na região compreendida entre os dedos indicador e polegar [11,14]. De qualquer forma, não há garantias que o GSR foi coletado, nem indicativo de em que região do *stub* ele se encontre. Por isto, a análise pode ser bastante demorada.

Munições isentas de chumbo

Outro fator que pode dificultar a investigação de um crime pela análise dos GSR são as novas munições que vem sendo produzidas por diversas indústrias bélicas. As primeiras a serem desenvolvidas datam de 1980 [18]. Nessas munições o projétil é encapsulado e o *primer* não contém o elemento chumbo nem outros metais pesados. Elas são conhecidas como NTA (do inglês, *Non Toxic Ammunition*), munições livres de chumbo (*Lead-Free Ammunition*), munições limpas, ou mesmo, munições ambientais [4,26]. Tais munições foram elaboradas graças à preocupação de entidades com a poluição atmosférica por metal pesado e, também, pelo relato de intoxicação por chumbo de pessoas que manipulam armas de fogo sistematicamente e são expostos a estes resíduos cronicamente, posto que 5% do consumo global de chumbo estima-se decorrer da indústria de munição [4,27].

No Brasil, a Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC) produz munições ambientais denominadas *clean range*® CBC e são comercializadas no exterior pela empresa MagTech. Lançada no Brasil como *Non Toxic Ammunition* – NTA (Figura 4) essas munições já vem sendo utilizadas pela Polícia Federal [4,28], embora a maior parte dos grupamentos policiais (civis e militares) ainda utilizem munições convencionais. Por serem mais seguras para a saúde e por apresentarem eficiência comparada às munições convencionais, as munições livres de chumbo provavelmente substituirão as munições comuns em um futuro próximo.

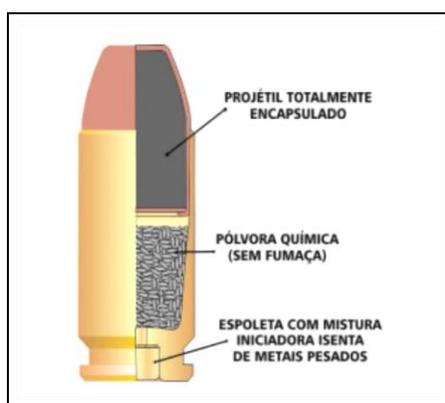


Figura 4 - Corte esquemático de munição CBC livre de chumbo. Adaptada da ref. [10]

A dificuldade na análise dos resíduos deixados pelas munições limpas é que estes não apresentam as características morfológicas e químicas únicas (discutidas

anteriormente para as munições convencionais) que permitam afirmar que tal partícula é proveniente do disparo de uma arma de fogo. Desta forma, todas as técnicas atualmente estabelecidas tornam-se ineficazes para a análise desse tipo de GSR [29]. Este contexto leva a necessidade do desenvolvimento de novos procedimentos que permitam instaurar uma “identidade única” para essa nova classe de munições e fornecer valiosas informações indispensáveis numa investigação.

As análises das munições ambientais, a fim de encontrar características singulares para os resíduos gerados por elas, já tem sido feita há algumas décadas. Em 1987, Hellmiss *et al.* utilizaram MEV equipado com Espectroscopia de elétrons Auger e encontraram algumas partículas compostas por dióxido de titânio (TiO₂) cobertos por uma fina camada contendo zinco, enxofre, potássio, cálcio, carbono, oxigênio e silício, enquanto outras apresentaram consideráveis quantidades de cobre [30]. Gunaratnam e Himberg, em 1994, empregaram o MEV/EDS na identificação dos resíduos gerados pela descarrega de munições limpas e encontraram partículas esferoidais compostas, principalmente de titânio e zinco, mesmo elementos utilizados em pigmentos de tintas [31]. Três anos mais tarde, Herdener *et al.* usaram a Fluorescência de Raio-X para determinar a composição do iniciador em diferentes tipos de munições limpas. Os elementos encontrados foram estrôncio, zinco, titânio, cobre, antimônio, potássio, não necessariamente juntos [18]. Esses estudos demonstraram que não existem elementos característicos que possam ser adotados como indicadores de GSR em munições ambientais.

Martiny *et al.*, em 2008, analisaram duas gerações de munições livres de chumbo fabricadas pela CBC e comercializadas no exterior. Tanto a composição quanto a morfologia diferiram nas duas gerações de cartuchos investigadas. As análises das munições comercializadas na Europa apresentaram partículas esféricas de GSR contendo apenas o elemento estrôncio. Já nas munições vendidas nos EUA, verificou-se que as partículas eram irregulares contendo, principalmente, potássio, alumínio, silício e cálcio. Assim, os autores concluíram que para que a identificação de *GSR limpo* fosse viável seria necessária a adição de um marcador metálico na composição do iniciador [4].

A maioria dos estudos do GSR produzidos por munições limpas concentra-se na análise dos resíduos inorgânicos. Recentemente, López-López *et al.* sugeriram a Espectroscopia Raman como técnica complementar ao MEV/EDS para análise de GSR orgânico. Contudo, a utilização dessa técnica só foi possível em alguns casos [28,29]. Apesar

de já se ter algum avanço, a técnica possui limitações, pois somente pode ser utilizada quando houver disparos a curta distância para que seja produzido um resíduo macroscópico que possibilite sua análise. Isto inviabilizaria o uso rotineiro desse método em investigações forenses de GSR.

Diante do exposto, seria de grande relevância o desenvolvimento de tecnologia para conter os possíveis erros oriundos da coleta dos GSR e também das suas análises, auxiliando e aprimorando o trabalho da perícia técnica, e contribuindo na interpretação dos fatos.

Marcadores Luminescentes

A inclusão de marcadores extrínsecos a munição já vem sendo sugerida por alguns pesquisadores [4,32,33]. Entretanto, algumas marcações propostas requerem alta infraestrutura laboratorial, além de possuírem processos de marcação onerosos e vagarosos.



Figura 5 - Características requeridas em um marcador de resíduo de tiro.

Para ter aplicabilidade, um marcador de resíduo de tiro precisa apresentar algumas particularidades (Figura 5):

- I. Ser quimicamente inerte para não reagir com as substâncias iniciais da munição a fim de preservar as características destas;

- II. Apresentar alta estabilidade térmica para que as propriedades não sejam alteradas com o aumento da temperatura durante o disparo;
- III. Ter baixa toxicidade, já que um dos objetivos das munições limpas é minimizar os riscos à saúde do operador de arma de fogo;
- IV. Ser capaz de ser incorporado à munição em baixas quantidades, permitindo a sua detecção sem alterar o desempenho da munição; e
- V. Apresentar composições únicas a fim de que seja possível a diferenciação das partículas, não as confundindo com outras de origem ambiental ou ocupacional, garantindo a caracterização inequívoca do GSR.

Atualmente, nosso grupo de pesquisa tem estudado marcadores luminescentes que utilizam Terras Raras (TR) como principal elemento na identificação do resíduo de tiro. Um dos maiores benefícios desse tipo de material é a visualização *in loco* (utilizando apenas uma fonte de radiação) das partículas de interesse, seja no atirador, vítima, local do crime, arma ou qualquer outro lugar onde houver resíduos. Isso facilita a coleta além de propiciar uma visão geral da disposição dos resíduos.

Por ser uma metodologia simples, robusta, célere e confiável, esta técnica poderia ser facilmente implementada nas análises periciais de rotina. Algumas das principais vantagens são não requerer grande infraestrutura laboratorial, dispensar preparo de amostra e extensos tratamentos de dados. Além disto, a técnica é válida tanto para a identificação do GSR das munições convencionais, quanto para aqueles produzidos por munições sem chumbo. Em ambos os casos existirá um metal característico (Terra Rara) que permitirá identificá-las. Além disso, instrumentos já utilizados na perícia do GSR convencional, como o MEV/EDS, poderiam ser utilizados para confirmar a existência de resíduos gerados por munições ambientais marcadas, ratificando a análise visual preliminar. Testes complementares também poderiam ser incorporados a fim de complementar a análise, como a Fluorescência de Raio-X.

Até o momento, marcadores que apresentam luminescência quando irradiados sob luz ultravioleta já foram testados. Tanto algumas redes de coordenação (MOF - *Metal-Organic Framework*), quanto o aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) apresentaram bons resultados quando dopados pelos íons európio (Eu^{3+}) e pelos íons térbio (Tb^{3+}) [5,34]. Um marcador excitável por radiação infravermelha também foi testado. Este consistiu na rede 2D LnOFs

(*Lanthanide-Organic Frameworks*), dopada com íons itérbio (Yb^{3+}) e térbio (Tb^{3+}). Neste caso, os dois tipos de luminescência (excitável por UV e por IR) foram observadas. No caso da excitação com IR ($\lambda_{\text{exc}}=980\text{nm}$), o material apresentou uma fraca luminescência, com difícil visualização a olho nu. Mas o espectro de emissão indicou a ocorrência da emissão. Materiais com tais características podem ser utilizados em processos de criptografia de munições [6], entretanto não apresentam desempenho adequado para ser utilizado como marcador único, excitável por IR.

1.2. MECANISMO DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO

Processos radiativos e não radiativos

A absorção de energia por um material pode resultar ou não na emissão de luz. Os elétrons nos estados excitados podem decair para estados de menor energia por relaxamentos radiativos e/ou não radiativos. O tipo de relaxação dependerá da temperatura do meio, da matriz hospedeira e também do diagram de níveis de energia do íon [35].

Apesar da emissão radiativa ser mais provável no retorno ao estado fundamental, há vários mecanismos competitivos que atuam na perda da energia excedente após a incidência de radiação sobre o material. Portanto, uma vez excitado, além da emissão de luz visível, existe a possibilidade de decaimento não radiativo, ou seja, o elétron atingirá o estado fundamental por outros mecanismos que não a emissão de fótons, como a emissão de fônons, por exemplo, que são perdas energéticas através da vibração da rede. Assim, caso se tenha uma taxa de decaimento radiativo alta, a eficiência de emissão tende a ser alta, por outro lado, se houver grande liberação de energia não radiativa, o material terá baixa eficiência de emissão [36].

Deslocamento Stokes

Em um sistema excitado os materiais emissores de luz fluorescentes normalmente seguem a lei de Stokes, isto é, os fótons de excitação possuem energia mais elevada do que os fótons emitidos por esses materiais [36,37].

O processo de absorção e emissão de energia, ao se considerar um sistema com um único íon e dois níveis energéticos (representado pelas parábolas).

O íon que se encontra inserido em uma rede vibracional (Figura 6), ao ser submetido a uma radiação externa, tem seu elétron promovido ao estado excitado (nível energético mais alto) de mesma posição do estado fundamental (nível energético mais baixo). Logo em seguida, o elétron sofre relaxação por processos não radiativos e ocupa uma posição de equilíbrio nos níveis vibracionais do estado excitado. Com o objetivo de regressar a um estado de menor energia o elétron emite a fluorescência por decaimento radiativo, sem haver mudança na sua posição. Finalmente, também por processos não radiativos, o elétron volta à posição inicial de equilíbrio do estado fundamental. Esse mecanismo é conhecido por *downconversion* (conversão descendente de energia) ou deslocamento Stokes [36].

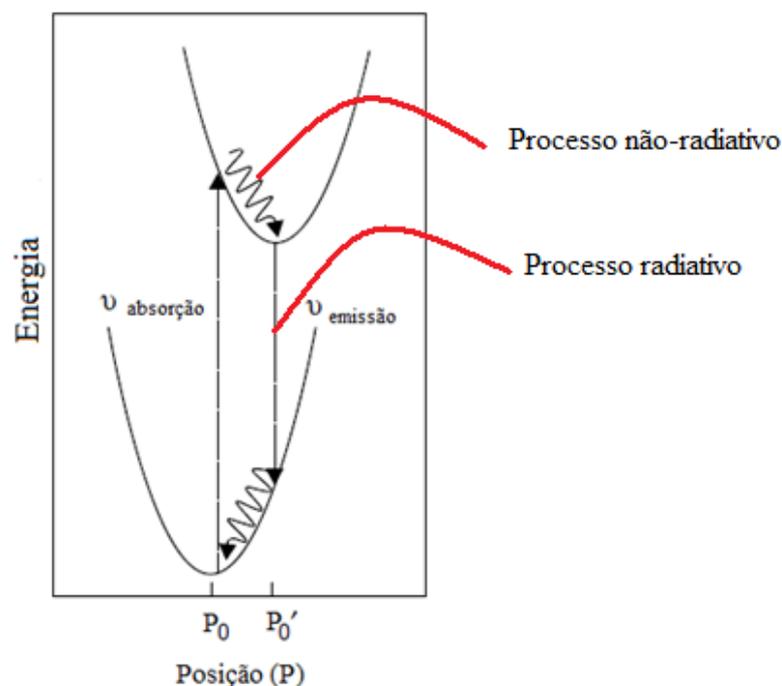


Figura 6 – Esquema de absorção e emissão de energia (deslocamento Stokes). P_0 representa a posição de equilíbrio no estado fundamental e P_0' a posição de equilíbrio no estado excitado. Adaptada da ref. [36]

Deslocamento Anti-Stokes

Alguns materiais podem declinar da regra de Stokes ao se inserir certos íons às suas matrizes. Esse processo envolve, basicamente, a absorção de dois ou mais fótons de menor energia com a consequente emissão de um fóton de maior energia, ou seja, a energia do fóton de saída é maior do que a do fóton de entrada. Esse mecanismo é chamado de deslocamento anti-Stokes, mas também ficou conhecido por *upconversion* (conversão ascendente de energia - UC). Em outras palavras, o processo *upconversion* é caracterizado

pela conversão da radiação de comprimento de onda longo, por exemplo infravermelho (IR), em radiação de comprimento de onda curto, geralmente no visível [37-39].

A Figura 7 representa esquematicamente o deslocamento Stokes e anti-Stokes. Nota-se que, no primeiro (figura 7.a) há absorção da radiação de maior energia (menor comprimento de onda) e emissão de menor energia. Já no mecanismo *upconversion* (figura 7.b), a emissão tem maior energia que a absorção (maior comprimento de onda).

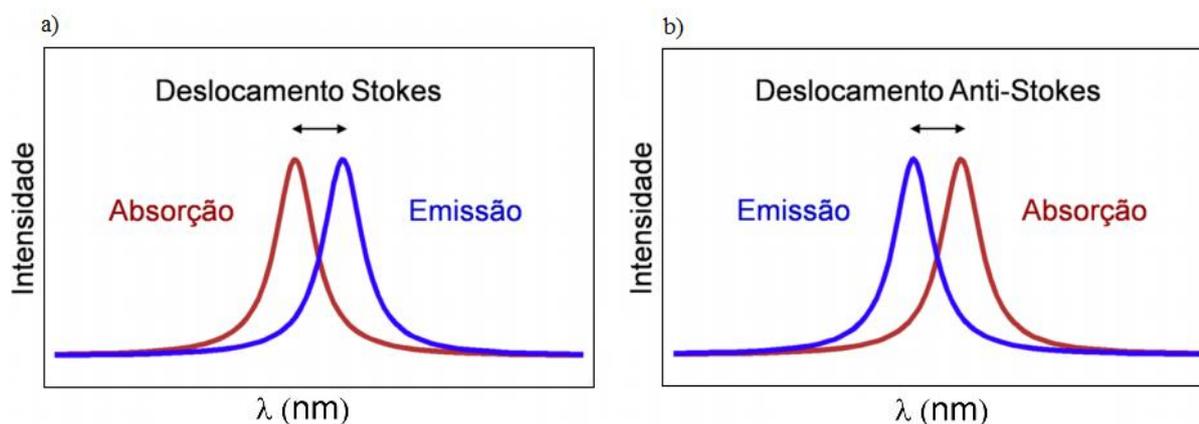


Figura 7 - Espectro esquemático do deslocamento a) Stokes (*downconversion*) e b) anti-Stokes (*upconversion*). Adaptada da ref [39]

Vários mecanismos são propostos para explicar o fenômeno de *upconversion*. Elas podem acontecer de forma isolada ou combinada. Aqui, serão abordados três mecanismos básicos: Absorção do Estado Excitado (*Excited State Absorption* - ESA), Avalanche de Fótons (*Photon Avalanche* - PA) e Transferência de Energia por Conversão Ascendente (*Energy Transfer Upconversion* - ETU) [37,38,40,41].

Absorção do Estado Excitado (*Excited State Absorption* - ESA)

A Absorção do Estado Excitado envolve várias etapas de excitação através da absorção sequencial de pelo menos dois fótons de energia que sejam adequados para atingir o nível de emissão, a partir do qual a luminescência por *upconversion* ocorrerá [38,40,41].

A ESA ocorre em sistemas com múltiplos níveis, como mostrado na Figura 8. Dois fótons de certa frequência ($\nu_{\text{absorção}}$) são absorvidos sequencialmente, promovendo o elétron do estado fundamental 0 para o estado excitado 3. Em seguida, o elétron decai não radiativamente para o estado excitado 2. Imediatamente, a luminescência é produzida com o

decaimento $2 \rightarrow 0$. É fácil notar que $\nu_{\text{absorção}} < \nu_{\text{emissão}}$, isto é, a energia do fóton absorvido apresenta menor energia do que o emitido [36,38,40].

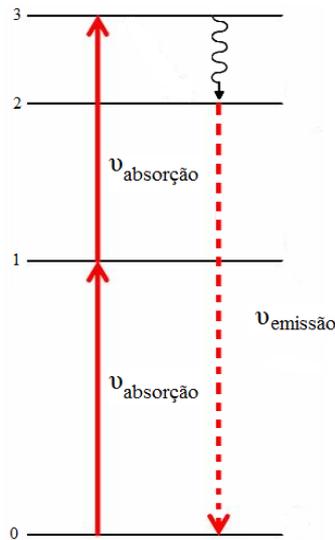


Figura 8 - Sistema com quatro níveis energéticos, com emissão anti-Stokes por ESA. Adaptada da ref. [36]

Avalanche de Fótons (Photon Avalanche - PA)

A conversão de luz por Avalanche de Fótons envolve, basicamente, a absorção do estado excitado (ESA) de forma ressonante [40,42].

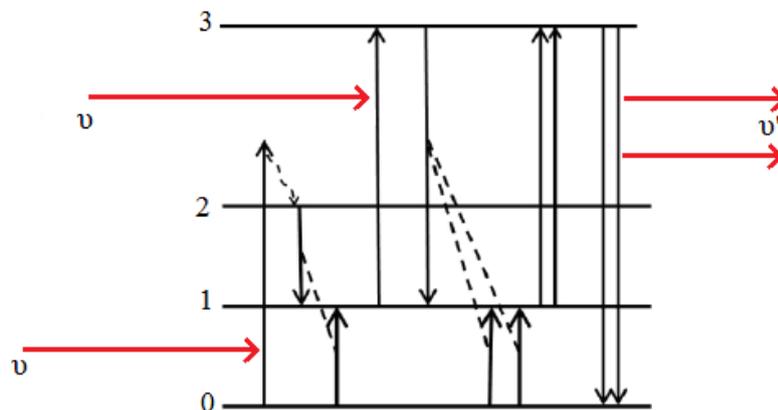


Figura 9 - Representação de um sistema com quatro estados energéticos com emissão *upconversion* por Avalanche de Fótons. Adaptada da ref. [40]

Considerando um sistema qualquer representado na Figura 9, em que se tem quatro estados energéticos, o estado 0 corresponde ao estado fundamental, os estados 1 e 2 aos estados intermediários e o 3 ao excitado. Nesse mecanismo mais complexo, um íon

absorve a radiação de excitação (ν) que é, normalmente, não ressonante com a transição da absorção do estado fundamental e os estados intermediários, mas é um pouco superior ao nível energético 2. Com isso, o elétron decai ao nível 2 por relaxação cruzada (não radiativa). Em seguida, há transferência de energia entre o estado 2 e o estado fundamental 0, resultando na formação de dois elétrons no estado energético 1, mas apenas um deles absorve a radiação de excitação e é promovido ao nível 3. Esse elétron interage com os elétrons do estado fundamental 0 e a transferência de energia ocorre para formar três elétrons no nível 1. Aqui, a radiação de emissão é ressonante com a transição de absorção dos níveis 1 a 3. O que resulta na repetição do processo fazendo com que o número de elétrons passe a popular o estado excitado 3 cada vez mais, aumentando drasticamente a população nesse estado energético. Desse modo, quando os elétrons retornarem ao estado fundamental ($3 \rightarrow 0$), fótons de alta energia serão emitidos. Assim, o mecanismo *upconversion* por avalanche de fótons caracteriza-se, principalmente, pela ressonância entre a radiação de excitação e radiação de absorção exigida entre os estados intermediários e o estado de maior nível energético [40-42].

Transferência de Energia por Conversão Ascendente (Energy Transfer Upconversion - ETU)

A transferência de energia *upconversion* é bastante diferente da ESA, pois nesta a transferência ocorre dentro de um único íon, enquanto na ETU há envolvimento de dois íons vizinhos [41].

Um sistema com dois íons pode apresentar diferentes processos de transferência de energia. Convencionalmente, um dos íons é chamado de sensibilizador (S), que é primeiro diretamente excitado por uma radiação externa, enquanto o outro íon é chamado de ativador (A), que receberá a energia transferida pelo S e emitirá o fóton de saída. Esses dois íons (S e A) poderão ser idênticos ou não. Quando as energias de excitação de S e A são quase iguais e a distância entre eles é suficiente, a energia pode ser transferida de S para A. Se a transferência de energia é radiativa (Figura 10.a) fótons são emitidos pelo íon sensibilizador e posteriormente absorvidos por qualquer dos íons ativadores, que estão numa dada distância. Outra possibilidade é a transferência não radiativa (Figura 10.b) em que os íons S promovem os íons A do seu estado fundamental para o estado excitado sem a emissão de fótons pelo sensibilizador. Quando existe uma pequena diferença entre os estados excitados dos sensibilizadores e ativadores, o processo de transferência de energia necessita que haja emissão de fônons, sendo, este processo, conhecido como transferência não radiativa assistida por fônons (Figura 10.c) [37,38,41].

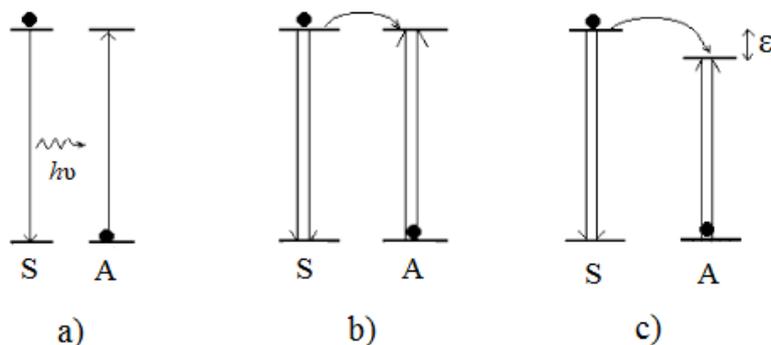


Figura 10 - Processo de transferência de energia entre dois íons: a) transferência radiativa ressonante; b) transferência não-radiativa ressonante e c) transferência não-radiativa assistida por fônons, onde ϵ é a diferença de energia. Adaptada da ref. [37]

Até metade da década de 1960, aproximadamente, as transferências de energia entre os íons terra rara, com o objetivo de explicar o mecanismo *upconversion*, eram do tipo em que o sensibilizador se encontrava em um de seus estados excitados e o ativador em seu estado fundamental e, devido às interações entre esses dois íons, a energia acumulada pelo sensibilizador era então transferida para o ativador. Mais tarde, por volta de 1966, foi proposto que a transferência de energia de S para A pode ser seguida por absorção do estado excitado pelo ativador, promovendo seu íon a um estado excitado mais elevado. Ou ainda, que ambos íons (S e A) já estejam em um dos seus estados excitados antes da transferência de energia entre eles. Diferentes processos de transferência de energia são descritos na literatura e serão esquematizados na Figura 11 [36,37,40].

A Figura 11.a representa uma transferência de energia convencional, onde há transferência do íon S para o A que o promove ao estado excitado 1, onde ocorre a ESA, fazendo com que o elétron passe do estado 2 para o estado superior 3 do ativador, seguido por um decaimento radiativo. O segundo processo (Figura 11.b), é conhecido por transferência sucessiva de energia. Neste caso, apenas o íon S absorve fótons da radiação incidente. Depois disso, o ativador é promovido ao estado intermediário 2, em uma primeira transferência de energia, e posteriormente promovido ao estado 3 por uma segunda transferência. Retornando ao estado fundamental 1, liberando um fóton de mais alta energia. Já o mecanismo *upconversion* por relaxação cruzada (Figura 11.c), ocorre entre íons idênticos, onde o fóton da radiação de excitação, pode ser absorvido tanto pelo sensibilizador, quanto pelo ativador, promovendo-os, simultaneamente, ao estado excitado 2. Em seguida, um desses íons transfere energia decaindo não radiativamente, promovendo o outro ao estado excitado 3.

Para esses três casos, considerou-se que o mais alto nível do ativador é o estado 3, entretanto, em todos esses processos (a, b e c), posteriores transferências de energia podem levar a níveis energéticos mais altos, caso haja [40,42].

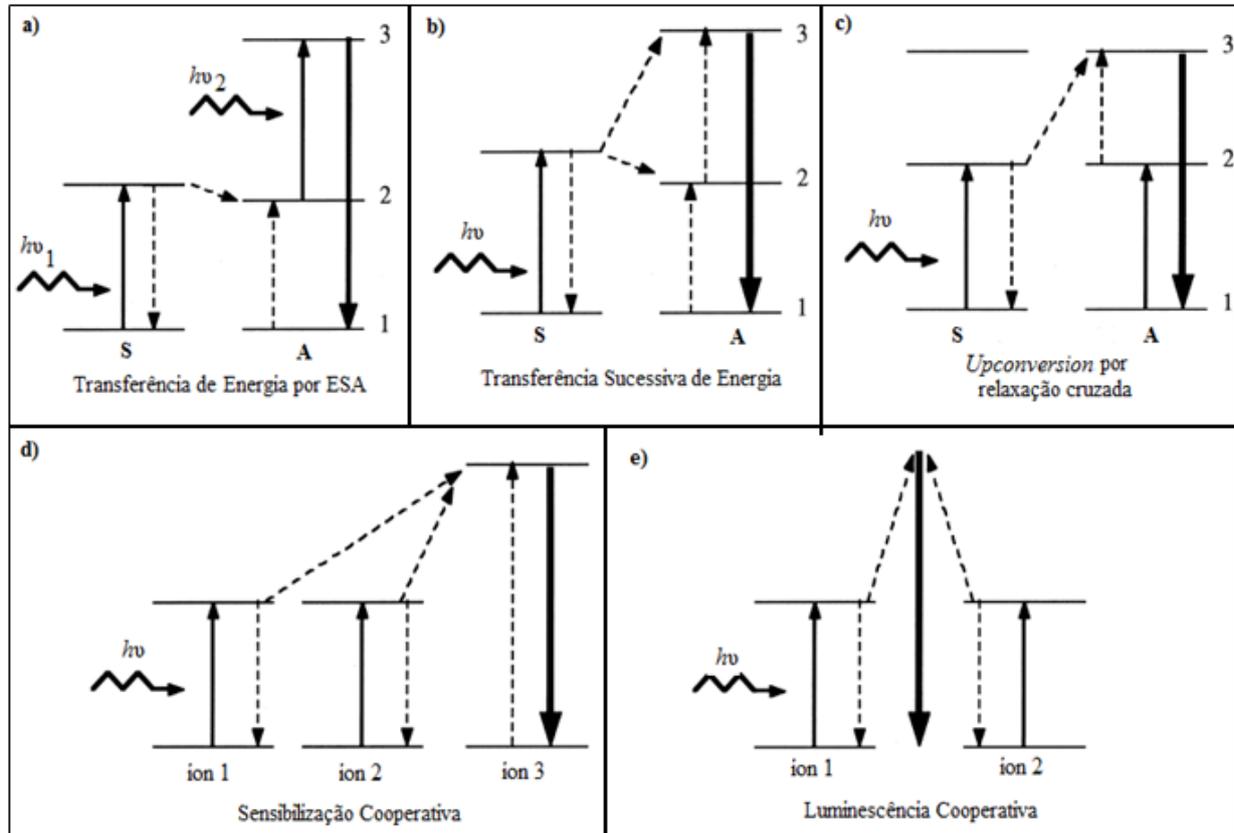


Figura 11 - Transferência de Energia em processos ETU. Adaptada da ref. [42]

Quando mais de um centro ativo participa do processo de sensibilização, ou luminescência, pode-se falar de um efeito cooperativo. Os mecanismos representados na Figura 11 a, b e c não envolvem qualquer efeito cooperativo. No caso da Figura 11.d (sensibilização cooperativa) a energia acumulada pelos dois íons excitados é transferida a um terceiro íon que alcança um estado excitado de maior energia, este por sua vez, decai ao estado de menor energia num processo radiativo. Contudo, se dois íons excitados interagem emitindo um fóton, num processo único, teremos a luminescência cooperativa demonstrada na Figura 11.e [40,42].

Materiais baseados em mecanismos *upconversion*, especialmente os dopados com íons Terra Rara, têm recebido considerável atenção por converter radiação infravermelha em luz visível através da absorção de fótons de baixa energia seguido da emissão de fótons de

alta energia. Assim, esses materiais têm sido estudados exaustivamente para diversas aplicações, como já mencionado [40].

A transferência de energia é um importante processo nos mecanismos de UC, sobretudo, desempenha um papel importante nos mecanismos ETU para as combinações de íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, que são, até a presente data, identificados como os mais eficientes pares de íons quando excitados a 980 nm [41].

1.3. TERRA RARA

A denominação Terra Rara (TR) é relativa aos quinze elementos do grupo dos lantanídeos, do Lantânio (La, $Z=57$) ao Lutécio (Lu, $Z=71$), além do Ítrio (Y, $Z=39$) e do Escândio (Sc, $Z=21$). Esta designação para esses metais é imprópria. Ela se deu devido a sua ocorrência em misturas de óxidos (“terra”, designação geral, à época, para óxidos metálicos), mas é sabido que esses elementos possuem abundância relativamente alta. Por exemplo, o Túlio que é o mais raro dos TR é mais abundante que elementos como o Cádmio e o Mercúrio [43-45].

No século XVIII foram descobertos os primeiros Terra Rara, contudo, por apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes, sua separação em espécies puras exigiu muito trabalho, o que retardou sua exploração científica e comercial. Desta forma, a maior parte dos Terra Rara naturais foram conhecidos somente em 1907. Hoje são conhecidas incontáveis aplicações para materiais contendo TR.

Boa parte destas aplicações deve-se às propriedades químicas e físicas provenientes da configuração eletrônica dos TR, em especial a configuração dos íons trivalentes (TR^{3+}). A configuração trivalente é a mais comum aos íons TR por ser termodinamicamente mais estável. Todavia, esses elementos podem apresentar estado divalente ou tetravalente, como mostrado na tabela 1 [43].

Tabela 1- Configuração eletrônica dos íons Lantanídeos (Ln) e o íon Ítrio.[46]

Elemento	Átomo	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]		
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]		

A blindagem imperfeita dos elétrons da camada 4f resulta no aumento da interação elétrons-núcleo. Como consequência, há uma diminuição do raio iônico dos lantanídeos conforme se aumenta o seu número atômico (do La³⁺ = 1.06 Å até o Lu³⁺ = 0.85 Å) [45]. Esse efeito é conhecido por *contração lantanídea*. Devido a este fenômeno, os orbitais 4f são protegidos por orbitais 5s e 5p, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial, o que impede que os elétrons do subnível 4f tenham grande interação com o campo ligante. Assim, as propriedades eletrônicas desses íons são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são, geralmente, muito finas.

A luminescência, ocorre devido as transições *f-f*, mas também é possível transições ópticas 4f – 5d que originam bandas mais intensas e são, usualmente, muito largas [43,44,46]. Em princípio as transições *f-f* seriam proibidas por dipolo elétrico, pois pertencem a um estado de mesma paridade (Regra de Laporte). Entretanto, elas passam a ser permitidas mediante a existência de perturbações externas aos íons como, por exemplo, o campo cristalino estático da rede hospedeira, que, apesar de possuir interação fraca, promove uma

mistura de funções de onda com configurações de paridade opostas, tornando as transições possíveis [47].

O íon Érbio, por exemplo, de número atômico $Z=68$ e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$, é amplamente estudado no seu estado de oxidação trivalente Er^{3+} , o qual adquire configuração eletrônica $4f^{11}$ e apresenta maior eficiência de emissão por *upconversion* dentre os íons terras raras [48]. Ver o diagrama de níveis de energia do Er^{3+} é mostrado na Figura 12.a.

O Itérbio tem número atômico $Z=70$ com configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^24f^{14}$. Conforme podemos observar seu íon pode estar na forma divalente ou trivalente. O íon de Yb^{3+} possui um diagrama de energia simples (Figura 12.b), consistindo somente de um nível fundamental $^2F_{7/2}$ e do estado excitado $^2F_{5/2}$. A banda de absorção óptica localiza-se na região de 980nm ($\approx 10.000 \text{ cm}^{-1}$) e essa larga banda de absorção faz desse íon um ótimo sensibilizador em sistemas co-dopados [49,50].

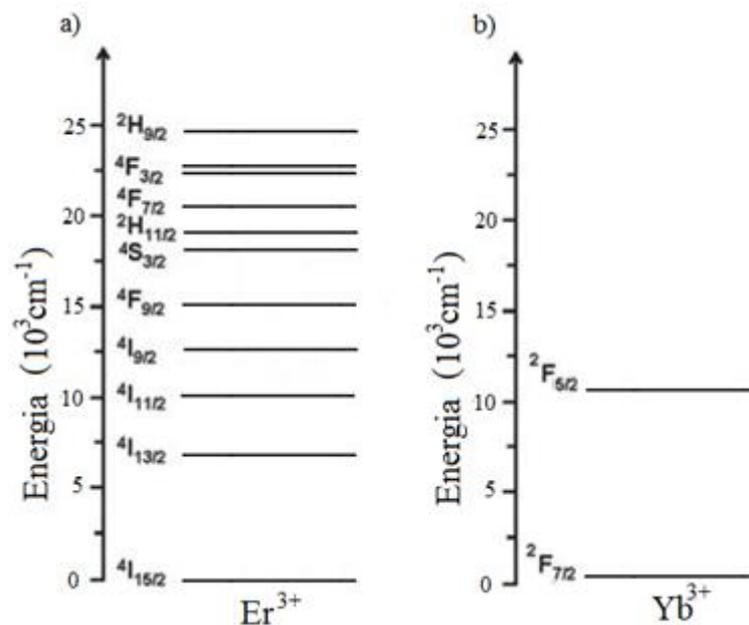


Figura 12 - Diagrama parcial de níveis energia do íon a) Er^{3+} e b) Yb^{3+} . Adaptado das ref. [48,51]

Sabendo que a luminescência por excitação direta dos íons lantanídeos tem baixa eficiência, pois esses íons possuem baixa absorvidade molar [43], em geral, eles são inseridos em uma matriz para otimizar o processo de luminescência.

1.4. MATRIZ HOSPEDEIRA

Os luminóforos são materiais que podem converter energia em radiação eletromagnética. Esses materiais, conhecidos também por fósforos, usualmente são formados por uma rede cristalina inerte e um centro emissor, que pode ser um íon TR. A função dessa matriz é absorver a energia incidente e transferí-la ao centro ativador que irá emitir luz por meio de decaimentos radiativos. O efeito de transferência de energia da matriz hospedeira ao íon central é chamado de “efeito antena” (Figura 13) [35,46].

Alguns centros emissores possuem baixa absorção. Neste caso, utiliza-se a adição de outra espécie (sensibilizador) à matriz para que este possa absorver a energia da matriz e transferí-la ao centro emissor que irá luminescer [43].

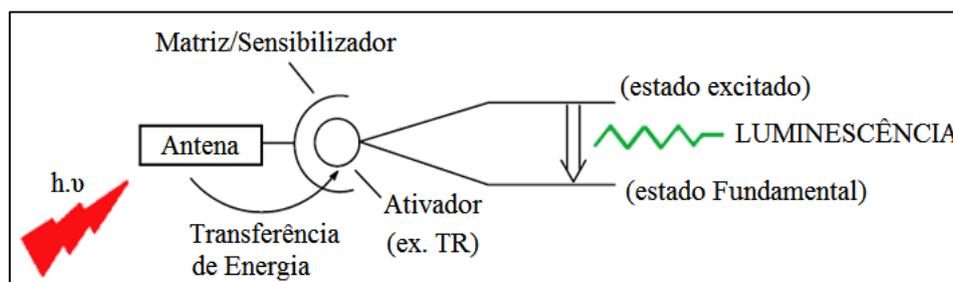


Figura 13 – Esquemático do Efeito Antena. Adaptada da ref. [46]

As propriedades de luminescência dependem fortemente da estrutura dos materiais hospedeiros. O ortovanadato de ítrio (YVO_4) destaca-se por apresentar alta resistência mecânica, boa estabilidade térmica e excelentes propriedades ópticas, em especial para sistemas *upconversion*. Essa matriz possui inúmeras aplicações quando dopada com terra rara, por exemplo, a sua utilização em laser, rotulação biológica, imagenologia, sensores químicos, revestimento de lâmpadas luminescentes e tubos de televisão a cores [8,52-54].

Na ciência forense já foi proposto a utilização dessa matriz para identificar impressões digitais em substratos de difícil revelação [55]. Uso em laser [7] e fotocatalise [56] são outras aplicações *upconversion* dessa matriz.

O YVO_4 forma cristais tetragonais pertencentes ao grupo espacial D_{4h} (I41/amd) [57,58] e a célula unitária de YVO_4 possui parâmetros de rede $a = b = 7.120 \text{ \AA}$ e $c = 6.289 \text{ \AA}$ [57,59].

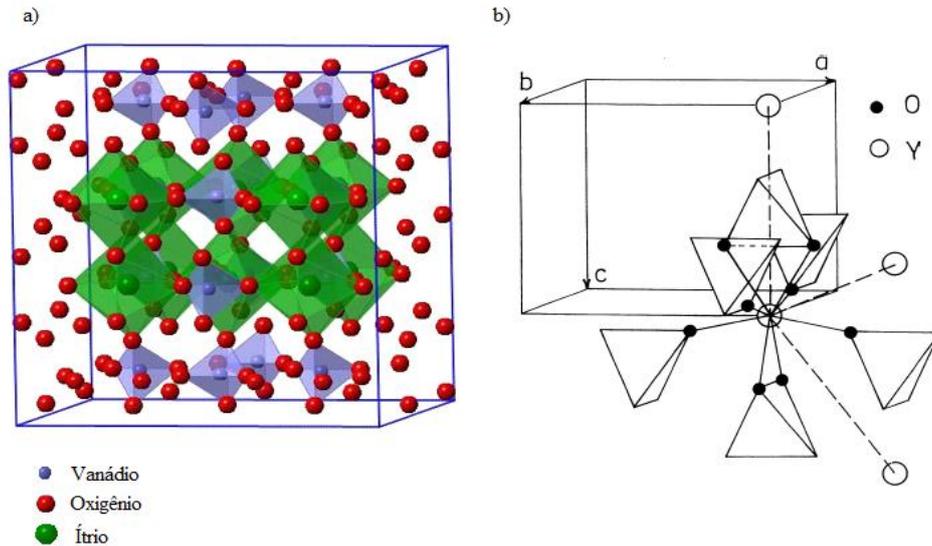


Figura 14 – a) Cella unitária do YVO_4 e b) O grupo VO_4^{3-} representado pelos tetraedros. Adaptada das ref. [57,58]

É possível observar que íons vanádio (V^{5+}) são fechados dentro de uma gaiola tetraédrica de oxigênio, e o espaço entre essas unidades isoladas VO_4^{3-} é ocupada pelos íons ítrio (Y^{3+}). Os íons Y^{3+} são coordenados por oito átomos de oxigênio em uma estrutura dodecaédrica (Figura 14). O raio atômico do vanádio é pequeno e possui significativa carga. Isso distorce as camadas eletrônicas dos íons oxigênio ao redor e resulta em uma estrutura cristalina de baixa simetria, e maior grau de covalência da ligação V-O [54,57,59,60].

A dopagem do YVO_4 com íons TR^{3+} se dá pela substituição parcial dos íons Y^{3+} sem que a estrutura seja alterada, ou seja, com parâmetros de rede muito próximos daqueles do YVO_4 puro [54].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do ortovanadato de ítrio dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} para utilização como marcador luminescente *upconversion* para a identificação de resíduo de tiro (GSR).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar, através do método de combustão, o ortovanadato de ítrio dopado com concentração fixa de érbio e diferentes concentrações de itérbio;
- II. Caracterizar as partículas sintetizadas quanto a sua estrutura utilizando o Difractômetro de Raio-X e Espectrometro de Infravermelho para verificar a formação do ortovanadato, bem como avaliar se há presença de fases secundárias ou impurezas;
- III. Caracterizar as partículas sintetizadas quanto a sua morfologia utilizando o Microscópio de Varredura Eletrônica;
- IV. Caracterizar as amostras obtidas quanto à luminescência para avaliar a viabilidade de uso como marcadores ópticos *upconversion*; e
- V. Testar a eficiência do material quando incorporados a munições ambientais para a identificação inequívoca de GSR.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo foi destinado a descrever os procedimentos experimentais usados na síntese, por combustão, do ortovanadato de ítrio dopado com terra rara. Descreve também a metodologia empregada na realização de testes desse óxido como marcador luminescente para resíduos de tiros e as técnicas empregadas em sua caracterização.

3.1. MATERIAIS E SÍNTESE

Inicialmente, testou-se o $ZnAl_2O_4$ como matriz hospedeira, por apresentar bons resultados para marcadores quando dopados com íons európio e também com íons térbio. Assim, dopou-se essa matriz com diferentes proporções de íons Itérbio e Térbio a fim de que a luminescência por *upconversion* fosse satisfatória para utilizá-lo como marcador. Entretanto, o material sintetizado não apresentou bons resultados e, portanto, foi descartado.

Com isso, buscando alternativas na literatura, observou-se que o ortovanadato de ítrio se mostrava uma excelente matriz para sistema *upconversion* conforme apresentado no capítulo 1, que também aborda a utilização do Er^{3+}/Yb^{3+} como excelente par de Terras Raras para esse mesmo mecanismo luminescente. Assim, a síntese do YVO_4 dopado com íons terra rara foi baseada na reação de combustão descrita por Nguyen *et al* [61] que utilizou a uréia (CH_4N_2O) como combustível e os nitratos de Érbio (Er), Itérbio (Yb) e Ítrio (Y), bem como o metavanadato de amônio (NH_4VO_3), como comburente.

Neste trabalho o ortovanadato de ítrio foi dopado com diferentes concentrações dos íons Yb^{3+} . A porcentagem de érbio no material foi fixada em 2%, em relação ao ítrio, e variou-se a concentração de itérbio entre 0,5 e 8%, também em relação ao ítrio resultando no composto $Y_{0,98-x}Er_{0,02}Yb_xVO_4$, onde $x = 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06$ ou $0,08$. Para facilitar a análise e a compreensão do texto, as amostras com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 6% e 8% de itérbio foram nomeadas de UC1, UC2, UC3, UC-, UC- e UC6, respectivamente

Para a síntese desse material foram utilizados os seguintes materiais:

- 1) Ureia: $(NH_2)_2CO$ de procedência da Sigma-Aldrich®;
- 2) Nitrato de Ítrio Hexahidratado: $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ de procedência da Sigma-Aldrich®;

- 3) Metavanadato de Amônio: NH_4VO_3 de procedência da VETEC;
- 4) Óxido de Érbio: Er_2O_3 de procedência da Sigma-Aldrich®; e
- 5) Óxido de Itérbio: Yb_2O_3 de procedência da Sigma-Aldrich®.

Inicialmente, preparou-se o $\text{YbCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a partir da dissolução dos óxidos correspondentes, respectivamente, em soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico utilizando proporções molares. Essa solução foi diluída em água deionizada, ajustando o pH ($\text{pH} \approx 6$) e, posteriormente, foi aquecida para a obtenção dos sais.

Em seguida, preparou-se uma solução aquosa misturando-se o nitrato de ítrio, o nitrato de érbio, o cloreto de itérbio e o metavanadato de amônio em um béquer de vidro, em proporções molares. A ureia foi adicionada, em excesso, a essa mistura com razão molar de 1:3 (ítrio:ureia). O béquer contendo a mistura foi imerso num banho de areia e levado a uma placa de aquecimento, sob agitação magnética, para completa dissolução dos reagentes. A fim de concentrar a solução, a temperatura foi controlada com um termômetro e manteve-se em, aproximadamente, 80°C para que o excesso de água evaporasse. Finalmente, o resíduo sólido de cor alaranjada foi levado a mufla e aquecido, inicialmente, a 500°C por 3 horas para realização da reação de combustão e, posteriormente, calcinado por 6 horas a 1100°C , para aumentar a cristalinidade e eliminar os resíduos da síntese. As amostras obtidas foram caracterizadas e testadas quanto ao uso como marcador de GSR.

3.2. TESTE COMO MARCADOR DE GSR

Logo após síntese e caracterização das amostras, deu-se início ao teste para avaliar se o material sintetizado poderia ser adicionado às munições e servir como marcador luminescente de GSR. Assim, esse teste consistiu em introduzir o material junto a pólvora. Para isso as munições foram desmontadas, ou seja, separou-se o projétil da cápsula através de um martelo de inércia. Posteriormente, pesou-se a pólvora que estava na munição e então adicionou-se uma quantidade de marcador correspondente a 10% da massa da pólvora, cerca de 33 mg do marcador. Após a adição do marcador, a munição foi fechada, inserindo o projétil no estojo por uma prensa de recarga de cartuchos. A marcação foi feita em triplicata, ou seja, para cada um dos 6 marcadores, preparou-se três munições, totalizando 18 munições marcadas.

As munições utilizadas foram de calibre 9mm NTA da CBC. São munições ambientais e, portanto, não possuem Pb, Ba e Sb em sua composição. Foram efetuados 3

disparos com cada marcador, utilizando-se uma pistola Glock 9 mm, Modelo P 19. Os tiros foram realizados no stand de tiro do Instituto Nacional de Criminalística, no Departamento de Polícia Federal.

Após a realização dos disparos, o atirador foi imediatamente submetido a radiação UV (254nm) a fim de verificar a presença de GSR luminescente nas mãos. Utilizando *stub* de aço recoberto com fita adesiva dupla face de carbono foram coletados resíduos das mãos do atirador. Também coletou-se resíduos depositados no alvo e em partes da pistola, logo após os disparos.

Os *stubs* foram analisados no MEV/EDS e Fluorímetro, para ratificar a análise preliminar (visual), confirmando a existência do GSR.

3.3. CARACTERIZAÇÕES

Inicialmente verificou-se se o material sintetizado emitia luminescência que fosse perceptível a olho nu, as amostras foram excitadas por lâmpada ultravioleta de comprimento de onda de 254nm e 4W de potência e também por lasers de comprimento de onda de 980 nm e potência de 5mW, 35mW, 60mW e 400mW. Posteriormente, foram feitas as caracterizações das amostras (UC1 a UC6), conforme descrito a seguir.

Já a análise dos resíduos de tiro luminescentes (LGSR) foram realizadas a fim de avaliar a utilização dessas amostras como marcador. Assim foi comparado os resultados iniciais dessas amostras com os produzidos após o disparo.

Difração de Raios X

As análises por difração de raios X de pó foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) utilizando temperatura ambiente e um difratômetro Bruker D8-FOCUS equipado com uma fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA). Os difratogramas foram coletados através do método passo a passo, em um intervalo de 2θ entre 15° e 80° , incremento de $0,016^\circ$ e velocidade de $1,25^\circ \text{ min}^{-1}$. Para o cálculo do tamanho do cristalito, adotou-se 0,89 para a constante de proporcionalidade k , geralmente adotado para partículas esféricas [51] e tanto a largura a meia altura quanto o ângulo de difração foram obtidos com base no pico (200) utilizando o software Origin®Pro 8.

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR

As medidas de espectroscopia foram realizadas no Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), equipamento VARIAN-640 IR, da Central Analítica do IQ/UnB, utilizando pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , utilizando-se ar como referência e resolução espectral em 2 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal (INC/PF), onde as análises morfológicas do marcador e dos resíduos foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 3D, operando em alto vácuo e 20 keV. Já as amostras UC5 e UC6 foram analisadas em MEV Jeol JSM – 6610, operando com feixe de elétrons de 5 keV, equipamento do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic/UFG)

Espectrômetro de Dispersão de Energia - EDS

O Espectrômetro de Dispersão de Energia, do INC/PF e da marca INCA X-Sight, foi utilizado na obtenção do espectro da composição química dos marcadores, bem como nas análises semi-quantitativas de seus elementos.

Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão do marcador foram adquiridos a temperatura ambiente utilizando um espectrômetro de fluorescência Thermo Jarrell Ash utilizando excitação de um laser diodo de $\lambda_{\text{exc}} = 980\text{ nm}$ e 100 mW de potência. Essas análises foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade Federal de São Paulo (IFSC/USP). Já os espectros de emissão do marcador UC 6, excitado por uma fonte de radiação de $\lambda_{\text{exc}} = 2540\text{ nm}$, foram obtidos a temperatura ambiente e utilizou-se um espectrômetro de fluorescência Thermo Scientific Lumina, equipamento da Central Analítica (IQ/UnB), equipamento também utilizado na análise da fotoluminescência dos LGSR, agora sob excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 980\text{ nm}$ e 400 mW de potência.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A Figura 15 apresenta o espectro de infravermelho dos marcadores calcinados a 1100°C . Foi observado, em todas as amostras, bandas por volta de 825 cm^{-1} associadas ao modo vibracional simétrico característico da ligação V-O no tetraedro VO_4^{3-} que ocorre, normalmente, na região de $780\text{ a }920\text{ cm}^{-1}$ [62]. Já os picos em 1086 cm^{-1} e 1043 cm^{-1} são atribuídos a vibração V=O [63]. Nota-se, também, uma banda em 452 cm^{-1} que atribui-se a vibração da ligação Y(Er,Yb)-O [64], sugerindo a formação do ortovanadato de ítrio (YVO_4) conforme esperado.

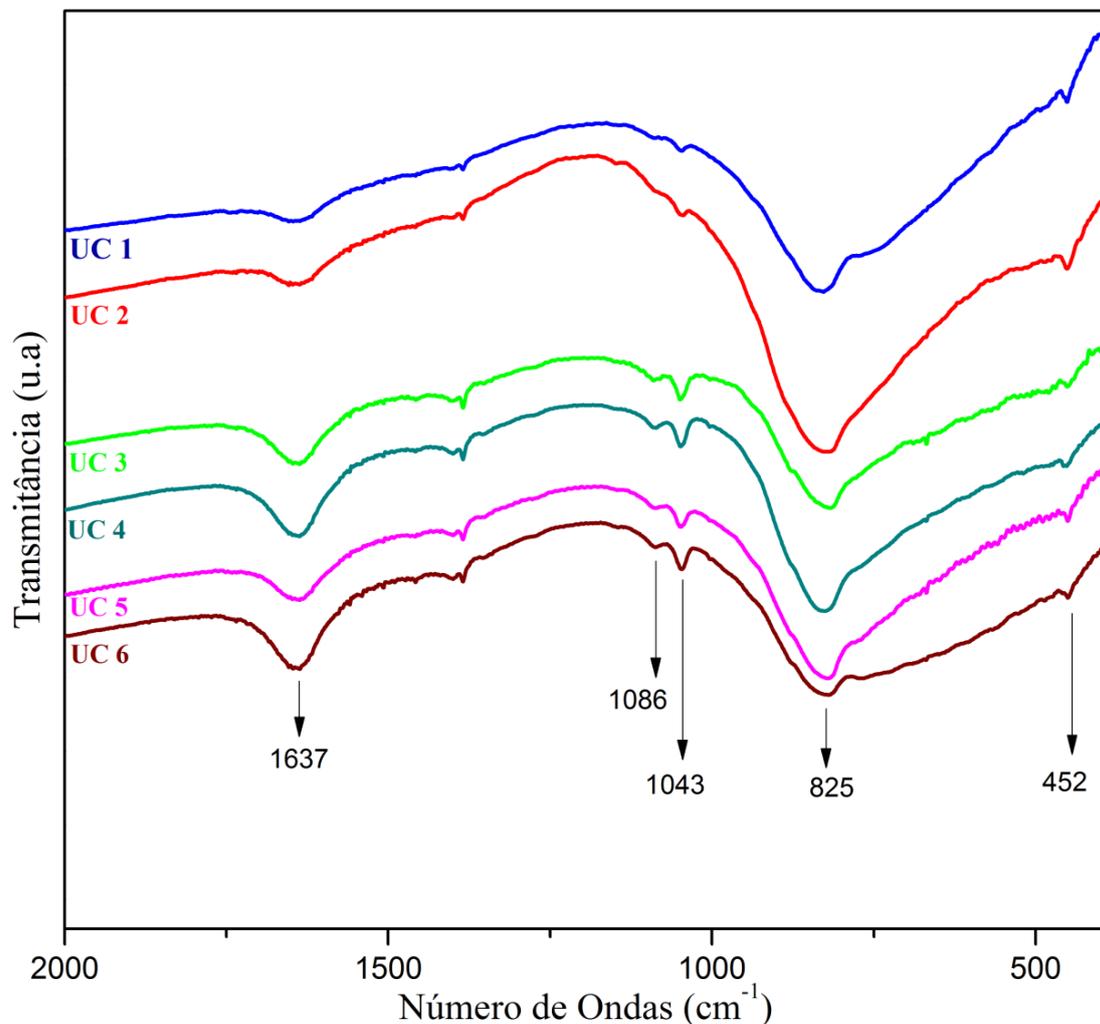


Figura 15 – FTIR dos marcadores UC 1 a UC 6. Mostra as bandas característica do ortovanadato.

A banda de absorção em 1637 cm^{-1} é atribuída ao dobramento angular da ligação O-H existente na molécula de água (H_2O), que, provavelmente foi absorvida pelo KBr, durante o processo de análise, devido a característica higroscópica deste. Nota-se na Figura 16 que a banda referente a vibração da água em 3445 cm^{-1} , apresenta a mesma proporção que a banda em 1637 cm^{-1} , conforme as análises foram sendo feitas.

Também existe a possibilidade de haver contribuição da vibração da carbonila (cuja faixa também se encontra nessa região) derivada da ureia que foi utilizada como combustível durante a síntese do material.

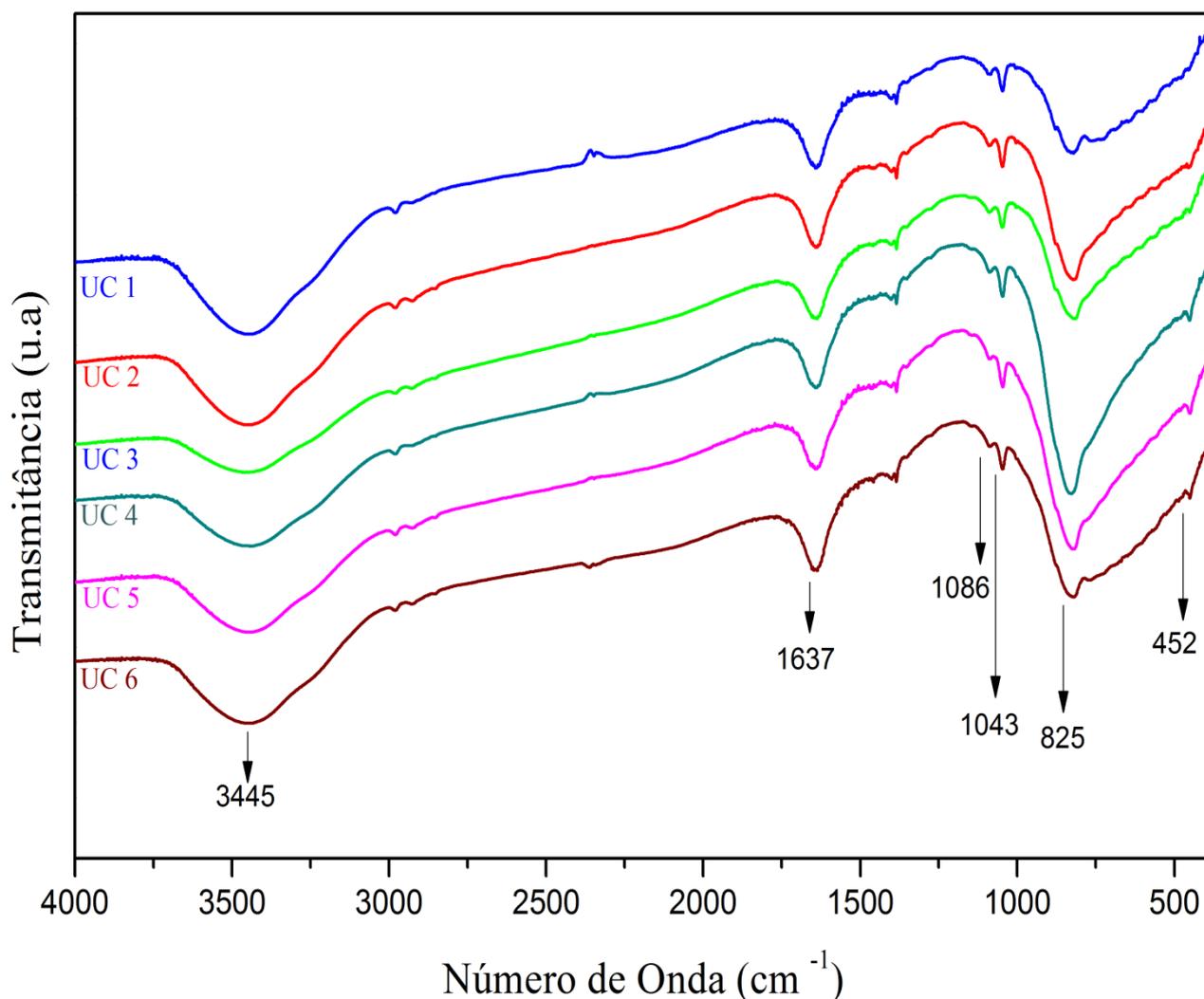


Figura 16 - FTIR dos marcadores UC 1 a UC 6. Inclui a banda de água, provavelmente absorvida pelo KBr.

A técnica de DRX de pó foi utilizada para identificar a estrutura cristalina e também estimar o tamanho do cristalito das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} sintetizadas e calcinadas.

A Figura 17 mostra os DRX das amostras UC1 a UC6 obtidas pelo método de combustão e foram comparados ao padrão YVO_4 (JCPDS No. 17-0341).

Observa-se que todas as amostras apresentaram picos intensos, bem definidos e com bom pareamento com o padrão da fase tetragonal do YVO_4 indicando alta cristalinidade. Portanto, verifica-se que a adição de diferentes proporções dos íons terra rara Er^{3+} e Yb^{3+} praticamente não influenciaram na estrutura cristalina do sistema, indicando que esses íons substituíram o Y^{3+} de forma eficiente conforme esperado [54]. Nenhuma outra fase cristalina foi observada o que significa que o $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} pode ser obtido sob as condições aqui apresentadas.

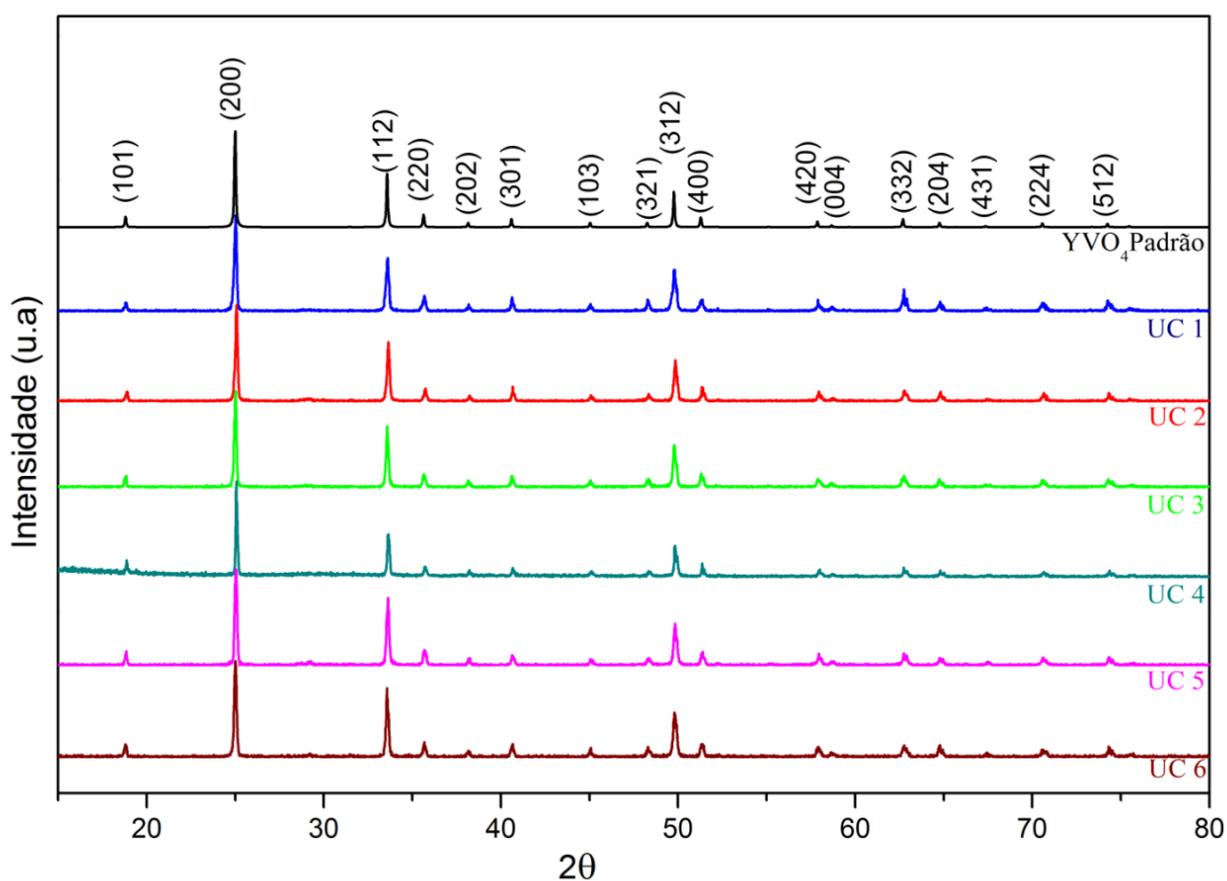


Figura 17 – DRX das amostras de $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} comparadas ao padrão (JCPDS No. 17-0341)

Os parâmetros de rede foram calculados através do software Rede 93 tomando como referência o difratograma de raios-X e obteve-se os seguintes dados:

Tabela 2 - Parâmetros de rede dos marcadores calculados pelo programa Rede 93.

Padrão/ Marcador	Porcentagem Yb	Parâmetro (Å) a=b	Desvio Padrão (Å)	Parâmetro (Å) c	Desvio Padrão (Å)
YVO ₄ Padrão	-	7,12000	-	6,28900	-
UC 1	0,5%	7,12020	0,00200	6,28752	0,00245
UC 2	1%	7,11047	0,00115	6,28595	0,00161
UC 3	2%	7,12001	0,00085	6,29511	0,00105
UC 4	4%	7,11099	0,00095	6,28624	0,00116
UC 5	6%	7,11233	0,00102	6,28567	0,00126
UC 6	8%	7,11210	0,00113	6,28980	0,00140

Observa-se que os parâmetros de rede dos marcadores sintetizados estão bem próximos aos do padrão YVO₄. Isso já era esperado, pois o raio atômico dos íons Yb³⁺ (0,868 Å) e Er³⁺ (0,890 Å) são bem próximos a do íon Y³⁺ (0,900 Å) substituído durante a síntese [46].

Também foi possível calculado o diâmetro médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer [51] abaixo:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Onde,

D é o diâmetro médio;

k é a constante de proporcionalidade;

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

β é a largura à meia altura do pico de maior intensidade; e

θ é o ângulo de difração.

O diâmetro médio estimado dos cristalitos estimado está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Tamanho do cristalito dos marcadores calculados de acordo com a equação de Scherrer.

Padrão/Marcador	Porcentagem Yb	Tamanho do Cristalito (nm)
YVO ₄ Padrão	-	66
UC 1	0,5%	45
UC 2	1%	49
UC 3	2%	51
UC 4	4%	67
UC 5	6%	49
UC 6	8%	48

Como podemos ver, todas as amostras apresentaram tamanhos próximos ao valor calculado para o padrão, o que possibilita a introdução dessas partículas na pólvora sendo possível, portanto, a sua utilização como marcadores de munições.

É sabido que quanto mais estreitos os picos do difratograma, mais cristalina é a amostra. Pela equação 2 nota-se que se a largura a meia altura β diminui (pelo estreitamento do pico) aumenta-se o tamanho do cristalito. A alta cristalinidade favorece a emissão dos TR, pois inibe decaimentos não radiativos via fônons. Como o material sintetizado apresentou boa cristalinidade, espera-se que os decaimentos radiativos sejam favorecidos.

A título de exemplificação, as micrografias obtidas por MEV dos marcadores UC5 e UC6 está representado na Figura 18 a) e b), respectivamente. As demais micrografias estão disponíveis no Anexo I. Em todas imagens, verifica-se que a maioria das partículas tem morfologia esferoidal e há formação de grandes aglomerados devido a sinterização de pequenas partículas. Um certo grau de sinterização era esperado em virtude das altas temperaturas alcançadas durante a síntese e do tratamento térmico pós-síntese.

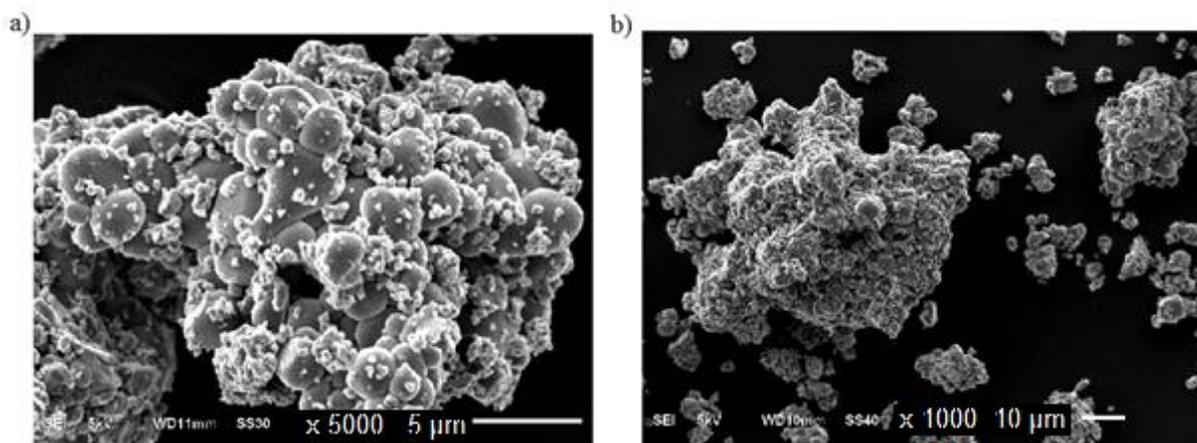


Figura 18 - Micrografias obtidas por MEV dos marcadores a) UC5 e b) UC6.

Os espectros de EDS e a porcentagem atômica dos marcadores UC 5 e UC 6 estão dispostos na Figura 19 a) e b) respectivamente. A composição química observada no espectro de EDS ratifica o observado no FTIR, isto é, percebe-se que as partículas são formadas, principalmente, por átomos de ítrio (Y), vanádio (V) e oxigênio (O). Também nota-se pequenas quantidades de itérbio (Yb) e érbio (Er), indicando que esses elementos foram dopados com sucesso nos cristais de YVO_4 , e nenhuma outra impureza foi detectada. A porcentagem atômica (vista no gráfico de pizza) revela a análise semi-quantitativa, onde é possível observar que a quantidade de íons dopados está bem próxima da calculada inicialmente para a síntese para todos os marcadores. Todos EDS estão disponíveis no Anexo II deste trabalho.

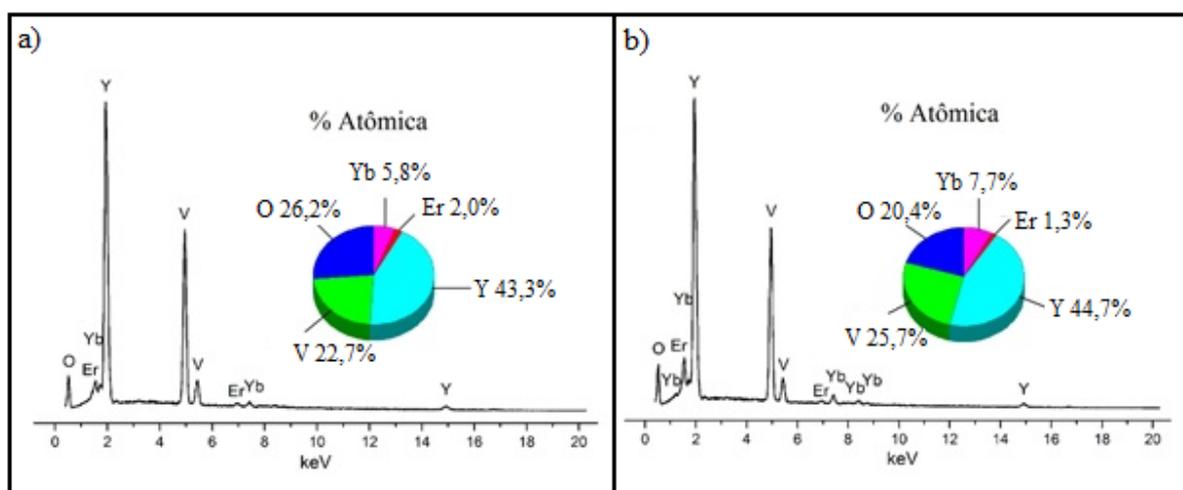


Figura 19 - Espectro de EDS e respectivas porcentagens atômica dos marcadores a) UC 5 e b) UC 6, calcinados a 1100°C.

Síntese de óxidos que envolvem mais de um cátion geralmente são realizadas em via úmida, como o método sol-gel, a fim de garantir a homogeneidade. Contudo, esses métodos apresentam baixo rendimento, além de serem relativamente caros. Métodos mais baratos como a reação no estado sólido, apesar de simples e mais viável para produções em larga escala, é comum apresentarem fases secundárias. Os resultados aqui apresentados, como o DRX e EDS, sugerem que a dopagem foi homogênea, isso indica que a utilização de um método intermediário (combustão) foi eficiente para obtenção do $YVO_4:Er^{3+},Yb^{3+}$.

4.2. ANÁLISE DA FOTOLUMINESCÊNCIA

Luminescência por *upconversion* pode resultar de diferentes mecanismos (transferência de energia *upconversion*, absorção de estado excitado, avalanche de fótons), como mencionado anteriormente. Todos eles são caracterizados por várias trocas de energia entre o sensibilizador e o ativador, no caso, Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. As propriedades ópticas dos pós de YVO_4 codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} foram verificadas submetendo os pós sintetizados a radiação ultravioleta (UV) através de lâmpada com comprimento de onda de 254nm e 4W de potência e também a radiação infravermelha (IR) por meio de laser com comprimento de onda de 980 nm e potências e 5, 35, 60 e 400 mW de potência. Todas as amostras apresentaram luminescência quando submetidas a essas radiações, emitindo luz na região verde do espectro visível, conforme podemos observar na **Erro! Fonte de referência não encontrada**. Percebeu-se que quanto menor a potência do laser, a intensidade da radiação visível diminui, contudo, mesmo submetido a radiação de menor potência (5mW) ainda foi possível detectar sua atividade óptica sem dificuldades.

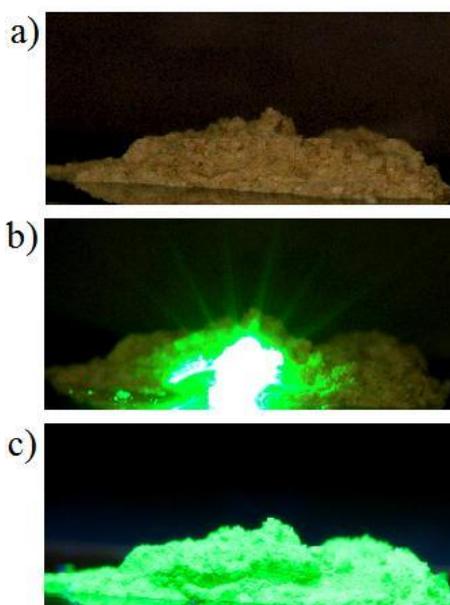


Figura 20 - a) Marcador UC6 b) sob radiação IR ($\lambda_{exc} = 980$ nm e c) sob radiação UV ($\lambda_{exc} = 254$ nm)

Na sequência, foram adquiridos os espectros de emissão das amostras (Figura 21). Esses espectros foram obtidos a partir da excitação por laser infravermelho com comprimento de onda de 980nm e 100mW de potência. Todos adquiridos a temperatura ambiente.

Os dois principais picos de emissão observados, em torno de 520-535 nm e 540-565 nm, foram atribuídos às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ radiativas dos íons érbio, respectivamente, para a cor verde enquanto o pico de emissão na região do vermelho (~660 nm) surge da transição radiativa do érbio ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

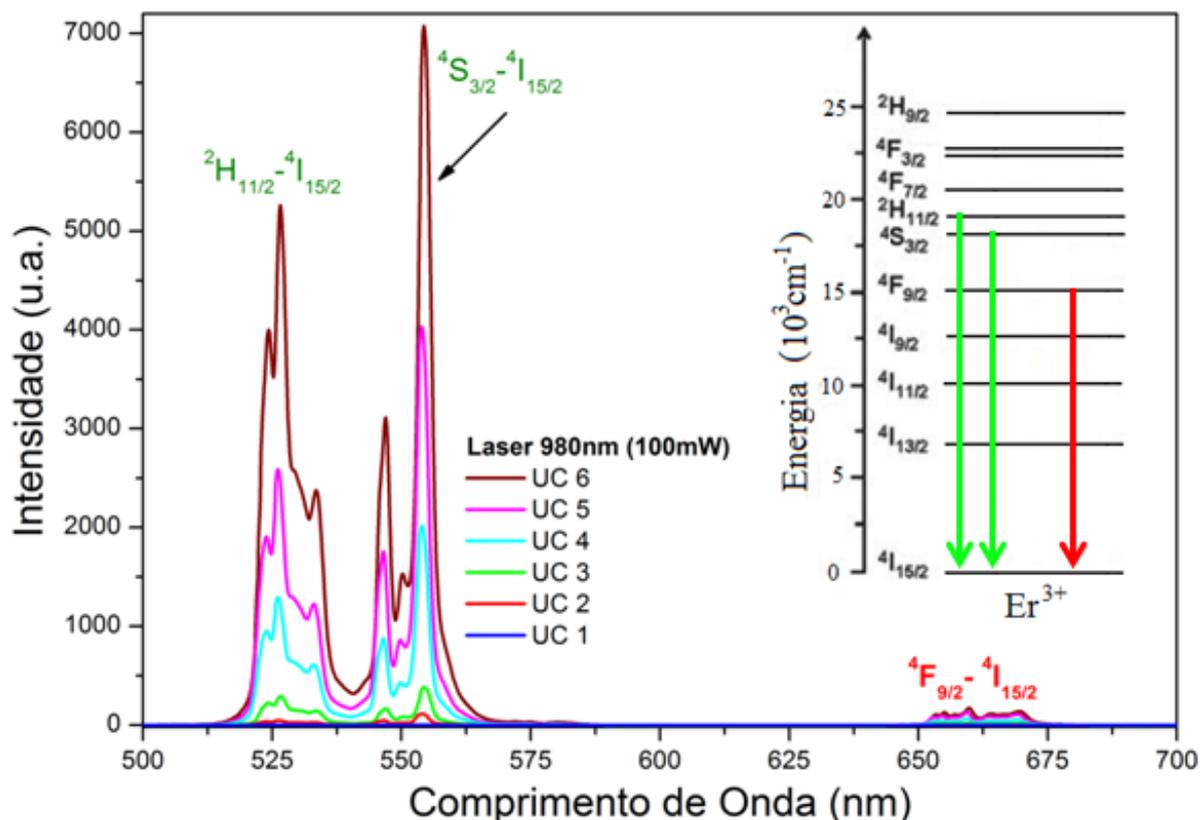


Figura 21 - Espectro de emissão dos marcadores UC1 a UC6 excitado com laser 980 nm (100 mW) e diagrama de energia do íon Er^{3+} indicando as transições verde e vermelha.

Nota-se que a intensidade dos picos na região do verde é bem maior que na região do vermelho. A explicação mais plausível é que haja mais elétrons populando os níveis energéticos ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ do que o ${}^4F_{9/2}$, o que contribuiu para a sua visualização a olho nu na região do verde à temperatura ambiente quando excitado com laser de 980nm.

Observa-se ainda que em todas as amostras a posição dos picos no espectro é idêntica, contudo, a intensidade de emissão é bem diferente. O marcador UC 1, dopado com 0,5% de Yb, possui a intensidade de emissão mais baixa. Já o marcador UC 6, dopado com 8% de Yb, exibe a emissão mais intensa entre todas as amostras. Isso mostra que a incorporação de íons Yb^{3+} , além de não afetar os padrões de emissão no espectro, contribui para aumentar a intensidade da luminescência, conforme se observa no gráfico da Figura 22.

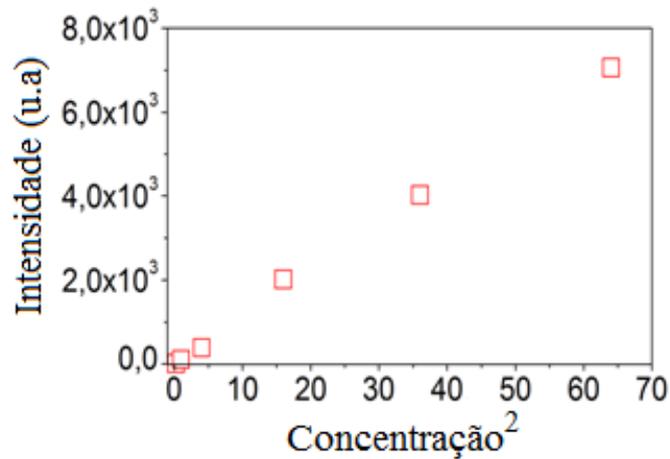


Figura 22 – Intensidade de emissão versus o quadrado da concentração de íons Yb³⁺ na matriz YVO₄.

É sabido que no processo de *upconversion* há o envolvimento da absorção de dois fótons de menor energia e emissão de um fóton de maior energia. Para avaliar se esse processo de fato ocorreu, recorreremos a intensidade de emissão do espectro de luminescência. Isso é possível pois a intensidade de emissão *upconversion* (I_{up}) é proporcional à enésima potência da intensidade de excitação infravermelha do laser (I_{IR}), onde “n” ($n= 1,2,3,4\dots$) é o número de fótons absorvidos por fótons visíveis emitidos [65], conforme equação apresentada abaixo:

$$I_{up} \propto I_{IR}^n \quad (3)$$

A Figura 23 mostra que o gráfico $\log I_{up}$ x $\log I_{IR}$ resulta em uma linha reta.

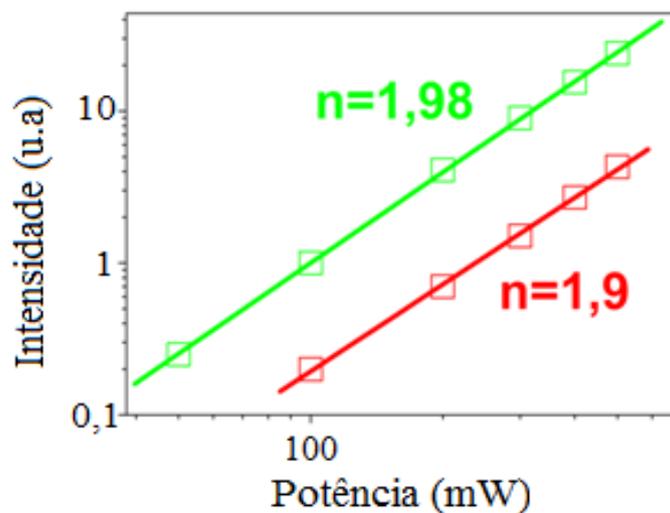


Figura 23 - Dependência da intensidade de emissão verde e vermelha em relação a potência do laser ($\lambda_{exc} = 980\text{nm}$)

O número de fótons envolvidos (n) pode ser calculado a partir do coeficiente de inclinação da reta. Como podemos ver, de fato, a intensidade das bandas de emissão verde e vermelha varia com a segunda potência da excitação, resultando em $n=1,98$ e $n=1,9$, respectivamente. Estes resultados confirmam que há a absorção de dois fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia.

Como o material sintetizado também apresenta possibilidade de conversão de energia por *downconversion*, buscou-se verificar a região de emissão do marcador UC6 realizando a análise da sua fotoluminescência no comprimento de onda da luz ultravioleta ($\lambda_{exc} = 254$ nm), que pode ser observado na Figura 24.

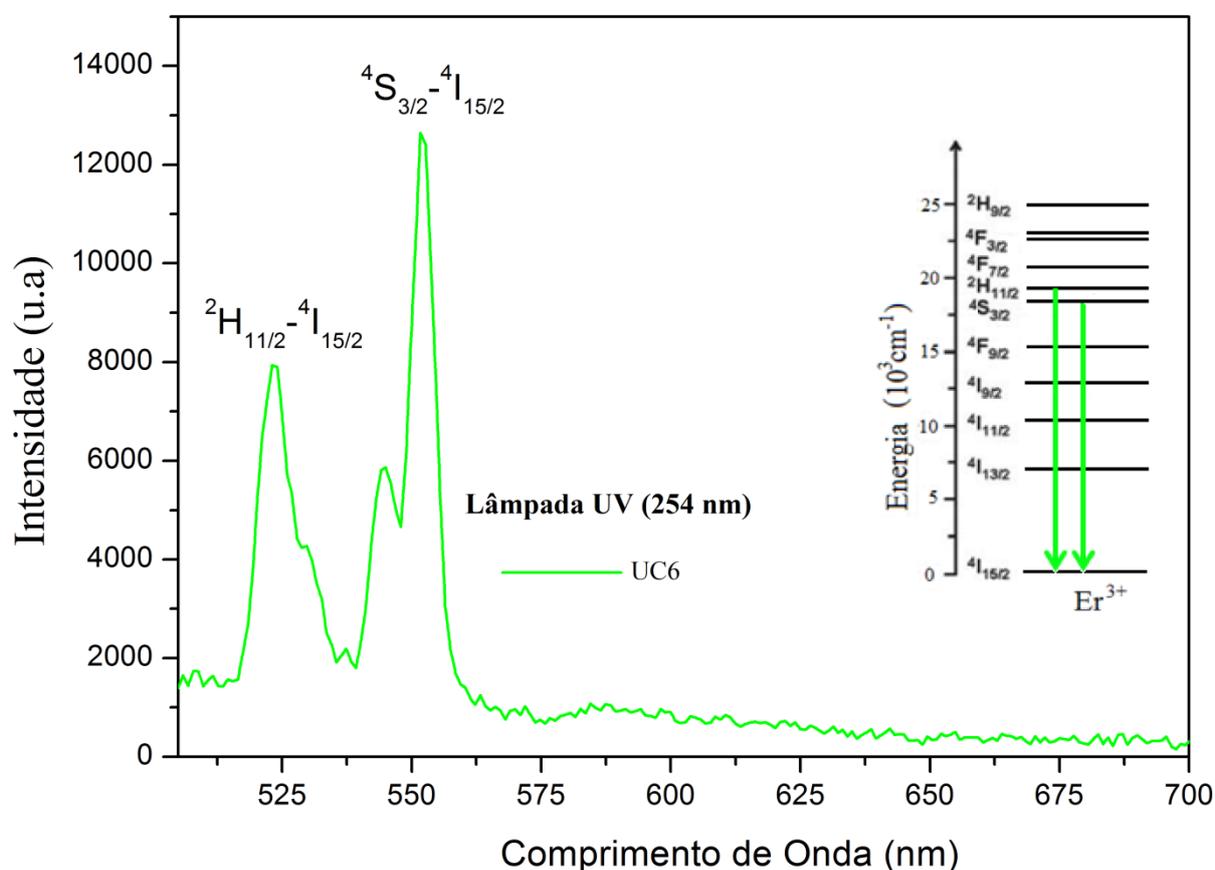


Figura 24 - Espectro de emissão do marcador UC6 sob excitação UV de 254 nm e diagrama de energia do íon Er^{3+} indicando as transições verde.

Como todas as amostras possuem concentração de íons érbio similares ($\approx 2\%$), utilizou-se o espectro do marcador UC6 para representar o comportamento esperado em todas as amostras. Nota-se que o espectro de emissão do $YVO_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ quando excitado por radiação UV, apresenta as mesmas bandas de emissão na região do verde (espectro visível) que o espectro de emissão *upconversion*, ou seja, as bandas de emissão em ≈ 524 nm e ≈ 548 nm, são atribuídas as transições do érbio $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, respectivamente.

Essas transições decorrem, provavelmente, da transferência de energia da matriz, através do VO_4^{3-} , para o Er^{3+} , que é íon ativador. Não foi possível verificar a emissão na região do vermelho (que aparece no espectro *upconversion*) por se tratar de uma banda de intensidade fraca e que pode ter sido suprimida pelo ruído do equipamento.

4.3. TESTE DO ORTOVANADATO DE ÍTRIO CODOPADO COM Er E Yb COMO MARCADOR DE RESÍDUO DE TIRO

A avaliação do uso do sistema $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ como marcador para GSR foi feita com a incorporação das amostras UC1 a UC6 à pólvora em munições ambientais CBC de calibre 9mm. A Tabela 4 mostra a relação dos disparos feitos.

Tabela 4 – Relação dos disparos feitos por pistola Glock 9mm utilizando munições NTA com marcadores incorporados a pólvora.

MARCADOR	MUNIÇÃO	OBSERVAÇÃO
UC1	1	Arma parou fechada
	2	Arma parou fechada
	3	Arma parou fechada
UC2	4	Arma parou aberta
	5	Arma parou aberta
	6	Arma parou aberta
UC3	7	Arma parou fechada
	8	Arma parou fechada
	9	Arma parou fechada
UC4	10	Arma parou aberta
	11	Arma parou aberta
	12	Arma parou aberta
UC5	13	Arma parou fechada
	14	Arma parou fechada
	15	Arma parou fechada
UC6	16	Estojo ficou preso na arma após disparo
	17	Estojo ficou preso na arma após disparo
	18	Arma parou fechada

Observa-se que, aproximadamente, 55.56% dos disparos ocorreram de forma esperada, com a arma parando fechada, 33.33% com a arma aberta e 11.11% o cartucho ficou

preso na arma, falha conhecida por chaminé¹. Alguns tipos de falhas são frequentes durante um disparo, entretanto, as falhas aqui observadas podem ter relação com os gases provenientes da combustão da pólvora, pois é a ação desses gases que agem sobre o ferrolho fazendo com que ocorra o carregamento automático. Este tipo de falha se deve à quantidade de material adicionado e não à natureza do material. Um trabalho recente do grupo [66] demonstrou que para pistolas, a inserção de 10% em massa de marcador leva a significativos índices de pane na arma, pois há um aumento considerável da massa da munição e no volume dos gases produzidos, o que influencia no processo de ciclagem (recarga) da arma. Este problema pode ser minimizado reduzindo-se o teor de marcador adicionado ou aumentando a quantidade de pólvora presente na munição. De qualquer forma, foi demonstrado que apesar de se observar panes nas armas durante a realização dos tiros, isto pode ser contornado com o processo de otimização da munição e não compromete a utilização dos marcadores como forma de identificar GSR. Apesar disso, todos os disparos foram efetuados e o projeto perfurou o alvo.

A coleta dos resíduos gerados no disparo foi realizada utilizando-se um *stub* recoberto com fita de carbono e lâmpada ultravioleta ($\lambda_{exc} = 254$ nm) para localização dos resíduos. Optou-se por utilizar a lâmpada, pois esta consegue cobrir uma área maior que o laser de infravermelho que é pontual. Além disso, no caso da coleta nas mãos do atirador poderia haver danos à pele em função da irradiação com laser IR. A radiação UV excita convenientemente as mesmas transições observadas para o IR emitindo também na região do verde, o que permite fácil localização dos resíduos.

Em todos os disparos realizados foram observados resíduos luminescentes (LGSR) depositados nas mãos do atirador, no alvo e na arma. Assim, constatou-se que os materiais sintetizados também possuem luminescência após os disparos. Desta forma, conclui-se que o sistema $YVO_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ apresenta boa estabilidade térmica, pois permaneceu luminescente mesmo após exposição à elevada temperatura produzidas durante o disparo.

¹ Falha do tipo Chaminé é quando um estojo deflagrado fica preso de “boca para cima” entre a face do ferrolho e a entrada do cano assemelhando-se, portanto, a uma chaminé.

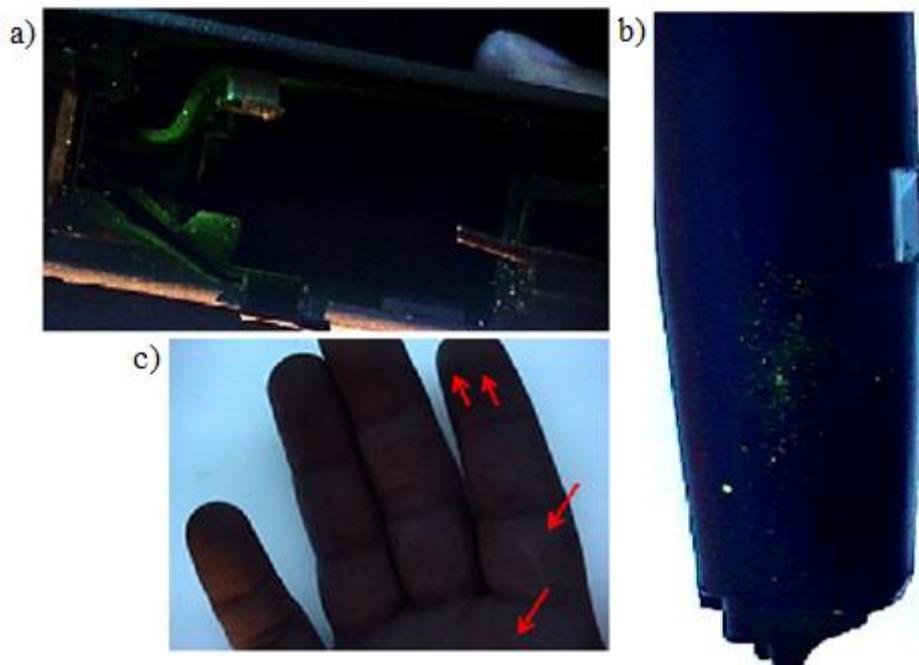


Figura 25 – Resíduos de tiro após disparo de munição contendo marcador UC 6 na (A) armação da pistola, (B) carregador e (C) mãos do atirador, todos sob radiação UV ($\lambda=254$ nm).

A análise visual mostra que a utilização de marcadores luminescentes contribui para a identificação *in loco* do GSR e, com isso, permitiu que os resíduos gerados fossem coletados facilmente em *stubs*, pois foi possível pressioná-los diretamente nos locais onde se sabe que há GSR através da sua luminescência (Figura 26). Essa etapa de coleta é fundamental para que, em seguida, a presença do GSR tanto na arma como na mão do atirador seja confirmada pela análise laboratorial. Na perspectiva forense, este resultado é bem atraente, uma vez que facilita o trabalho do perito criminal ao se deparar com uma cena de crime que envolva arma de fogo, pois, além de facilitar a coleta é possível verificar onde ocorreu o disparo e qual tipo de arma foi utilizada, caso marcadores *upconversion* sejam utilizados somente em pistolas 9 mm, por exemplo.

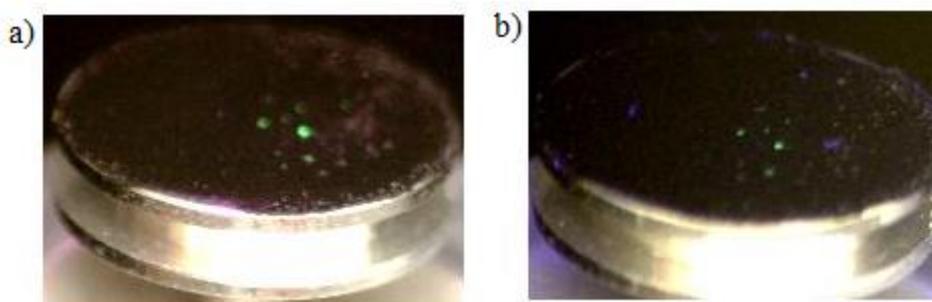


Figura 26 – Resíduos coletados da mão do atirador após disparo de munições marcadas com UC5 a) sob radiação Infravermelha - $\lambda_{exc} = 980$ nm, 400 mW e b) lâmpada UV - $\lambda_{exc} = 254$ nm, 4 W. Os pontos verdes indicam a presença de LGRS.

As amostras coletadas em *stubs* foram observadas por MEV. As análises realizadas a respeito da morfologia das partículas demonstraram que, além das partículas esferoidais encontradas previamente para o marcador antes do disparo, outras formas puderam ser visualizadas'. Na Figura 27.a) pode-se observar uma grande partícula proveniente, provavelmente, da sinterização das partículas do marcador e da pólvora quando submetidas a altas temperaturas alcançadas durante o disparo. Há também presença de pequenas partículas nos resíduos, como observado na Figura 27.b). As partículas mais escuras provavelmente são oriundas das substâncias contidas, principalmente, na pólvora e no iniciador e de menor número atômico (Z) e as mais claras do marcador.

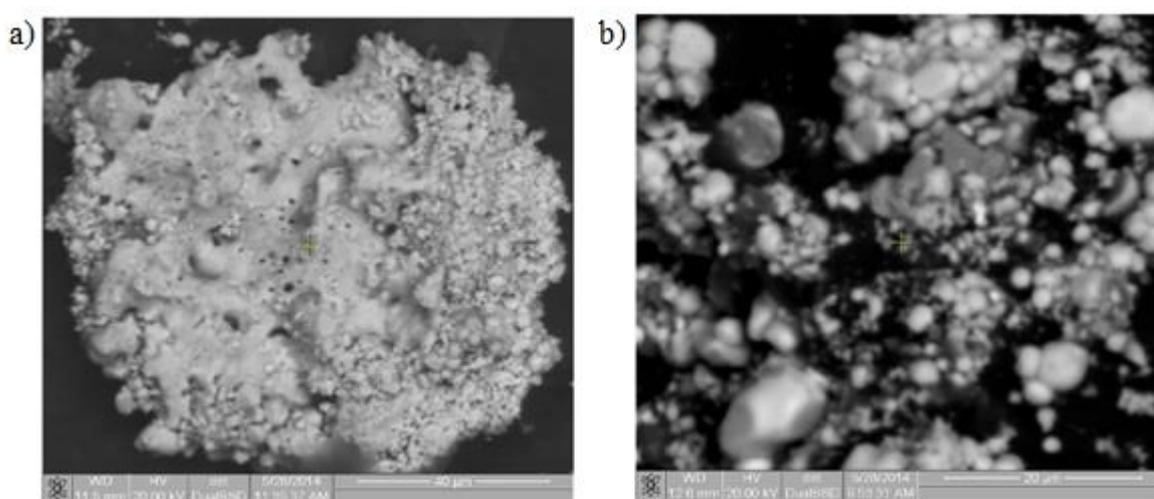


Figura 27 - Micrografias obtidas por detecção dos elétrons retroespalhados dos resíduos de tiros resultantes dos disparos da a) munição marcada 5 e b) munição marcada 16, coletados das mãos e da arma, respectivamente.

A análise da composição química desses resíduos foi realizada por EDS. Como os resíduos de munições NTA não possuem uma composição definida, procurou-se encontrar resíduos do marcador que pudessem identificar essas partículas como GSR. Observou-se a presença de elementos diversos, como o cobre (Cu), potássio (K) e Alumínio (Al), além dos encontrados inicialmente nos marcadores antes do disparo (Y, O e V). É provável que estes elementos façam parte da composição da massa iniciadora dessas munições. Contudo, também foram encontradas partículas isoladas que apresentaram apenas a composição do marcador. Na Figura 28 (A-B), nota-se também a presença dos elementos Er e Yb que atuam, neste caso, também como marcadores químicos, uma vez que não podem ser confundidos com outros elementos de origem ambiental ou ocupacional. Destaca-se que tanto em munições dopadas com maiores quantidades de Yb, como a munição 17 (dopada com UC6 com cerca de 8% Yb), quanto as com menores quantidades de Yb, como a munição 5 (dopada com UC2 com cerca de 1% Yb), foi possível identificar esse elemento no espectro de

EDS. Isso demonstra que a metodologia tradicional recomendada pela ASTM pode ser empregada em munições ambientais que foram combinadas com marcadores luminescentes *upconversion*.

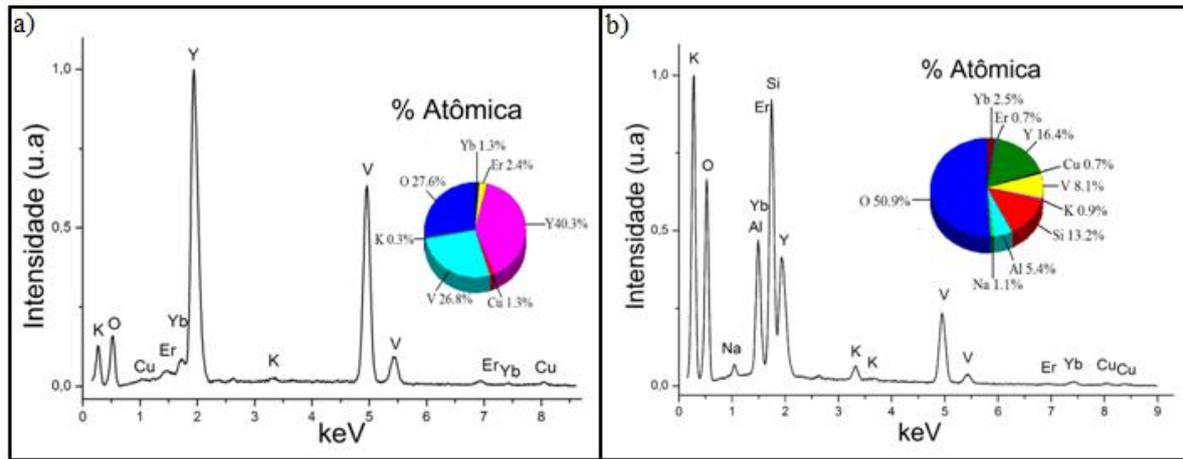


Figura 28- Espectro de EDS de resíduos coletados da mão do atirador após disparo das munições dopadas com 2% Er e a) 1% Yb – munição 5 e b) 8% Yb – munição 17.

Além da metodologia tradicional, outras formas de análise de GSR podem ser empregadas quando estes resíduos forem gerados por munições que contenham marcadores luminescentes. Um exemplo é a análise fotoluminescente. A Figura 29 apresenta a comparação do espectro de emissão do GSR encontrado nas mãos do atirador com o espectro de emissão do marcador antes do disparo.

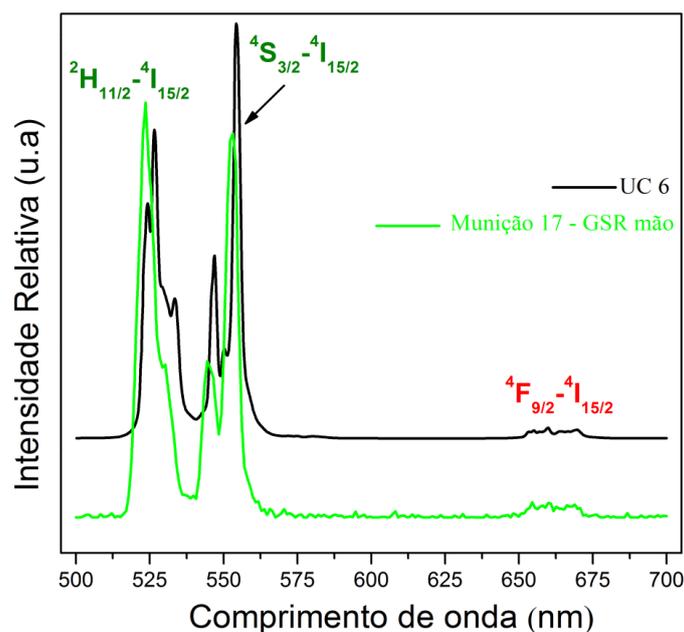


Figura 29 – Espectro de emissão do marcador puro (—), excitado por laser 980 nm e 100 mW e GSR coletado das mãos do atirador após disparo de munição marcada por UC6 (—), excitado por laser 980 nm e 400 mW.

Observa-se que houve um pequeno deslocamento dos picos para a esquerda que pode estar associado ao fato dos espectros terem sido obtidos em equipamentos distintos, e esse deslocamento pode se dar por pequenas diferenças de calibração. Deve-se considerar também a interferência do suporte, já que o espectro do GSR foi obtido no suporte em que foi coletado (fita de carbono aderida ao stub), além de se ter uma quantidade reduzida de amostra quando comparado ao marcador puro. Se destaca, contudo, que é possível verificar que os picos de emissão associadas às transições eletrônicas verde e vermelha do Er^{3+} se repetiram para o GSR analisado, não deixando dúvidas sobre a origem da emissão.

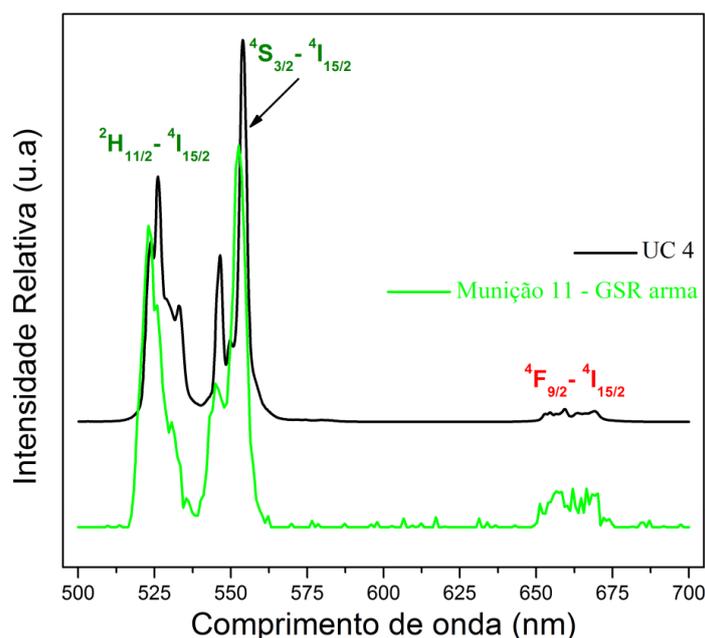


Figura 30 - Espectro de emissão do marcador puro (—), excitado por laser 980 nm e 100 mW e GSR coletado da arma após disparo de munição marcada por UC4 (—), excitado por laser 980 nm e 400 mW.

As mesmas inferências feitas para o espectro anterior podem ser feitas para o espectro mostrado na Figura 30 que apresenta a comparação do espectro de emissão do GSR encontrado na arma utilizada no disparo. Também se verifica um pequeno deslocamento, mas ainda é possível identificar as transições do íon Er^{3+} . Esses resultados são promissores para fins de perícia, já que podem ser aplicados na identificação da arma que efetuou o disparo, além de poder inferir se certo indivíduo efetuou um disparo ou se estava no local do crime, por exemplo.

5. CONCLUSÕES

O método de síntese por combustão se mostrou adequado para a obtenção de pós de ortovanadato de ítrio codopado por íons trivalentes de érbio e itérbio, permitindo a obtenção do material desejado, com alta cristalinidade (o que favorece a luminescência) e sem a presença de fases secundárias. O método é simples, relativamente rápido e demonstrou boa homogeneidade nas amostras produzidas. Desta forma, pode-se considerar que o método seja adequado para a produção de marcadores e que pode vir a ser adaptado para a produção em larga escala.

O estudo espectroscópico do material mostrou que as amostras apresentaram elevada intensidade de emissão, permitindo a sua observação a olho nú. Este resultado demonstrou que o material apresenta potencial para ser usado como marcador para identificação de resíduos de tiro. Observou-se ainda que a intensidade da luminescência é proporcional ao teor de Yb, que as amostras com maior concentração de Yb apresentaram maior intensidade luminescente e que o mecanismo de excitação é via absorção de dois fótons.

Os testes com a introdução do $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} em munições ambientais mostraram ótimos resultados. Foi possível direcionar a coleta dos resíduos, através da irradiação com lâmpada UV (já que o material possui luminescência visível tanto no UV quanto no IR). Também foi possível a identificação inequívoca do GSR por meio da combinação da análise visual (sob irradiação UV e IR), análise química (uma vez que os elementos Er e Yb atuam como marcadores químicos e que não podem ser confundidos com outros elementos de origem ambiental ou ocupacional) e análise espectroscópica (já que os espectros de emissão atuam como assinaturas ópticas dos marcadores).

Assim, confirmou-se o potencial do $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} como marcador para resíduos de tiro, pois propicia o reconhecimento de resíduos gerados por munições ambientais e, em conjunto com outros marcadores desenvolvidos em nosso grupo, abre a perspectiva de codificar munições juntamente com os outros marcadores já desenvolvidos, estabelecendo um “código de barra” e permitindo seu rastreamento em relação, por exemplo, a sua origem, a corporação que a utiliza (polícia militar, polícia civil), ao calibre, entre outros.

Diante do exposto, a metodologia aqui apresentada demonstra ser promissora para a perícia criminal, podendo vir a ser usada na imputação de responsabilidade no âmbito forense e contribuir na elucidação de um crime.

6. PESPECTIVAS

Perante os resultados aqui apresentados, algumas observações e perspectivas a respeito do material desenvolvido, e que não foi possível realizar neste trabalho, estão descritas abaixo:

- ✓ Estudar a possibilidade de produção em larga escala do material, sem que suas propriedades sejam perdidas;
- ✓ Verificar a morfologia e luminescência do marcador sintetizado em menores temperaturas e tempo de calcinação, para otimizar o processo e baratear o custo do marcador, principalmente para sua produção em larga escala;
- ✓ Testar a incorporação de quantidades menores que 10% do marcador na pólvora e verificar se a performance da pistola não foi alterada;
- ✓ Realizar estudo sobre a possibilidade de distinguir a porcentagem de itérbio incorporado na matriz para que seja possível codificar munições e diferenciá-las pelas diferentes concentrações de itérbio;
- ✓ Estudar a possibilidade do desenvolvimento de marcadores com outras matrizes ou ligantes, abrindo maior possibilidade para a codificação de munições;
- ✓ Potencializar o uso do infravermelho na visualização *in loco* dos resíduos;
- ✓ Realizar estudos sobre a toxicidade do material; e
- ✓ Regulamentar a marcação de munições no Brasil através de lei federal.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Waiselfisz, J. J. *Mapa da Violência 2013: Mortes Matadas por Armas de Fogo*. Centro Brasileiro de Estudos Latinos-Americanos. **2013**. http://www.mapadaviolencia.org.br/pdf2013/MapaViolencia2013_armas.pdf acessado em 04/01/2014.
- [2] Chang K. H.; Jayaprakash P.T.; Yew C.H.; Abdullah A. F. L. *Australian Journal of Forensic Sciences*. **2013**, 45, 3-23.
- [3] Dalby, O.; Butler, D.; Birkett, J. W. *Journal of Forensic Sciences*. **2010**, 55, 924-943.
- [4] Martiny, A.; Campos, A. P. C.; Sader, M. S.; Pinto, M. A.L. *Forensic Science International*. **2008**, 177, 9-17.
- [5] Lucena, M. A. M.; De Sá, G. F.; Rodrigues, M. O.; Alves Jr, S.; Talhavini, M.; Weber, I. T. *Analytical Methods*. **2013**, 5, 705.
- [6] Weber, I. T.; Terra, I. A. A.; Melo, A. J. G.; Lucena, M. A. M.; Wanderley, K. A.; Paiva-Santos, C. O.; Antônio, S. G.; Nunes, L. A. O.; Paz, F. A. A.; De Sá, G. F.; Alves Jr, S.; Rodrigues, M. O. *RSC Advances*. **2012**, 2, 3083.
- [7] Tsang, Y. H.; Binks, D.J.; Richards, B.D.O.; Jha, A. *Laser Physics Letters*. **2011**, 8, 729-735.
- [8] Zhang, J.; Wang, Y.; Xu, Z.; Zhang, H.; Dong, P.; Guo, L.; Li, F.; Xin, S.; Zeng, W. *Journal of Materials Chemistry B*. **2013**, 1, 330.
- [9] Romão, W.; Schwab, N. V.; Bueno, M. I. M. S.; Sparrapan, R.; Eberlin, M. N.; Martiny, A.; Sabino, B. D.; Maldaner, A. O. *Química Nova*. **2011**, 34, 11.
- [10] <http://www.cbc.com.br/municoes-nta-subcat-6.html>. Acessado em 27/02/2014.
- [11] Heard, B. J. *Handbook of Firearms and Ballistics: Examining and Interpreting Forensic Evidence*. John Wiley & Sons, Ltd. **2008**. 2ª edição.
- [12] Reis, E. L. T.; Sarkis, J. E. S.; Rodrigues, C.; Neto, O. N.; Viebig, S. *Química Nova*. **2004**, 27, 5.
- [13] Oliveira, M. F. *Química Nova na Escola*. **2006**, 24,17.
- [14] Schwoeble, A. J.; Exline, D. L. *Current Methods in Forensic Gunshot Residue Analysis*. CRC Press LLC. **2000**.
- [15] ASTM Standart E1588–95. *Standard Guide for Gunshot Residue Analysis by Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry*. **2001**. www.astm.org.
- [16] Wolten, G.M.; Nesbitt, R. S.; Calloway, A. R.; Loper, G. L.; Jones, P. F. *Final Report on Particle Analysis for Gunshot Residue Detection*. National Institute of Law Enforcement and Criminal Justice, **1977**.
- [17] Amadasi, A.; Brandone, A.; Rizzi, A.; Mazzarelli, D.; Cattaneo, C. *Int J Legal Med*. **2012**, 126, 525-531.
- [18] Romolo, F. S.; Margot, P. *Forensic Science International*. **2001**, 119, 195-211.

- [19] French, J.; Morgan, R.; Davy, J. *X-Ray Spectrometry*. **2014**, 43, 56-61.
- [20] Meng, H. H.; Caddy, B. *Journal of Forensic Sciences*. **1997**, 42, 553-570.
- [21] Steinberg, M.; Leist, Y.; Goldschmidt, P.; Tassa, M. *Journal of Forensic Sciences*. **1984**, 29, 464-470.
- [22] Torre, C.; Mattutino, G.; Vasino, V.; Robino, C. *Forensic Science International*. **2002**, 47, 494-504.
- [23] Cardinetti, B.; Ciampini, C.; D'Onofrio, C.; Orlando, G.; Gravina, L.; Ferrari, F.; Di Tullio, D.; Torresi, L. *Forensic Science International*. **2004**, 143, 1-19.
- [24] <http://www.agarscientific.com>. Acessado em 12/01/2014.
- [25] Ministério da Justiça, D.d.P.F., Boletim de Serviço N° 044, Instrução Técnica N° 001/2010-GAB/DITEC, **2010**.
- [26] Oommen, Z.; Pierce, S. M. *Journal of forensic sciences*. **2006**, 51, 509-519.
- [27] Montano, M. A. E.; Soares, D. G.; Salvador, M. *Health Sciences*. **2003**, 25, 4.
- [28] López-López, M.; Delgado, J. J.; Garcia-Ruiz, C. *Forensic Science International*. **2013**, 231, 1-5.
- [29] López-López, M.; Delgado, J. J.; Garcia-Ruiz, C. *Analytical Chemistry*. **2012**, 84, 3581-3585.
- [30] Hellmiss, G.; Lichtenberg, W.; Weiss, M. *Journal of Forensic Sciences*. **1987**, 32, 747-760.
- [31] Gunaratnam, L.; Himberg, K. *Journal of Forensic Sciences*. **1994**, 39, 532-536.
- [32] Welle, R.P. *Fragmented Taggant Codding system and method with application to ammunition tagging*, U.S. Patent. **2012**.
- [33] Welle, R.P. *Isotopic Taggant Method and Composition*, U.S. Patent. **2000**.
- [34] Weber, I. T.; Melo, A. J. G.; Lucena, M. A. M.; Rodrigues, M. O., Alves Jr, S. *Analytical Chemistry*. **2011**, 83, 4720-4723.
- [35] Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. **2008**.
- [36] Solés, J.G.; Bausa, L.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Ltd. **2005**.
- [37] Auzel, F. *Chemical Reviews*. **2004**, 104, 139-173.
- [38] Haase, M.; Schafer, H. *Angew Chem Int Ed Engl*. **2011**, 50, 5808-5829.
- [39] Simon, Y. C.; Weder, C. *Journal of Materials Chemistry*. **2012**, 22, 20817.
- [40] Chen, J.; Zhao, J. X. *Sensors*. **2012**, 12, 2414-2435.
- [41] Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X. *Chemical Reviews*. **2014**, 114, 5161- 5214.
- [42] Joubert, M.-F. *Optical Materials*. **1999**, 11, 181-203.
- [43] Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Química Nova*. **2005**, 28, 11-117.
- [44] Abraão, A. *Química e Tecnologia das Terras Raras*. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, **1994**.
- [45] Zawisza, B.; Pytlakowska, K.; Feist, B.; Polowniak, M.; Kita, A.; Sitko, R. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2011**, 26, 2373.

- [46] Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. **2006**.
- [47] Hehlen, M. P.; Brik, M. G.; Krämer, K. W. *Journal of Luminescence*. **2013**, 136, 221-239.
- [48] Tsuda, M.; Soga, K.; Inoue, H.; Inoue, S.; Makishima, A. *Journal of Applied Physics*. **1999**, 85, 29.
- [49] Wang, X. J.; Lei, M. K.; Yang, T.; Cao, B.S. *Optical Materials*. **2004**, 26, 253-259.
- [50] Merkle, L. D.; Dubinskii, M.; Zandi, B.; Gruber, J. B.; Sardar, D. K.; Kokanyan, E. P.; Babajanyan, V. G.; Demirkhanyan, G. G.; Kostanyan, R. B. *Optical Materials*. **2004**, 27, 343-349.
- [51] Zhang, Y.; Li, Y.; Li, P.; Hong, G.; Yu, Y. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. **2010**, 17, 225-228.
- [52] Li, G.; Chao, K.; Peng, H.; Chen, K. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, 112, 6228-6231.
- [53] Ryba-Romanowski, W. *Crystal Research and Technology*. **2003**, 38, 225-236.
- [54] Curelaru, I. M.; Suonien, E.; Minni, E.; Strid, K.-G.; Rönnhult, T. *Journal of Luminescence*. **1983**, 28, 241-256.
- [55] Ma, R.; Shimmon, R.; McDonagh, A.; Maynard, P.; Lennard, C.; Roux, C. *Forensic Science International*. **2012**, 217, 23-26.
- [56] Yang, L.; Li, G.; Hu, W.; Zhao, M.; Sun, L.; Zheng, J.; Yan, T.; Li, L. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2011**, 2011, 2211-2220.
- [57] Huang, Z.; Zhang, L.; Pan, W. *Journal of Alloys and Compounds*. **2013**, 580, 544-549.
- [58] Guillot-Noël, O.; Viana, B.; Bellamy, B.; Gourier, D.; Zogo-Mboulou, G. B.; Jandl, S. *Optical Materials*. **2000**, 13, 427-437.
- [59] Oshikiri, M.; Boero, M.; Matsushita, A.; Ye, J. *J Chem Phys*. **2009**, 131, 034701.
- [60] Wang, X.; Loa, I.; Syassen, K.; Hanfland, M.; Ferrand, B. *Physical Review B*. **2004**, 70, 64109.
- [61] Nguyen, V.; Tran, T. K. C.; Nguyen, D. V. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. **2011**, 2, 045011.
- [62] Grandhe, B. K.; Bandi, V. R.; Jang, K.; Ramaprabhu, S.; Yi, S.-S.; Jeong, J.-H. *Electronic Materials Letters*. **2011**, 7, 161-165.
- [63] Okram, R.; Singh, N. R.; Singh, A. M. *Micro & Nano Letters*. **2011**, 6, 165.
- [64] Song, Z.; Liu, C.; Pan, J.; Yan, Y.; Wei, X.; Meng, M.; Yu, P.; Gao, L.; Dai, J.; Lin, S. *Analytical Methods*. **2014**, 6, 915.
- [65] Sun, H.; Dai, S.; Xu, S.; Wen, L.; Hu, L.; Jiang, Z. *Materials Letters*. **2004**, 58, 3948-3951.
- [66] Weber, I. T.; Melo, A. J. G.; Lucena, M. A. M.; Rodrigues, M. O.; De Sá, G. F.; Maldaner, A. O.; Talhavini, M.; Alves Jr, S. *Use of Luminescent Gunshot Residues Markers in Forensic Context*. Forensic Science International. **2014**, no plero.

8. ANEXOS

ANEXO I

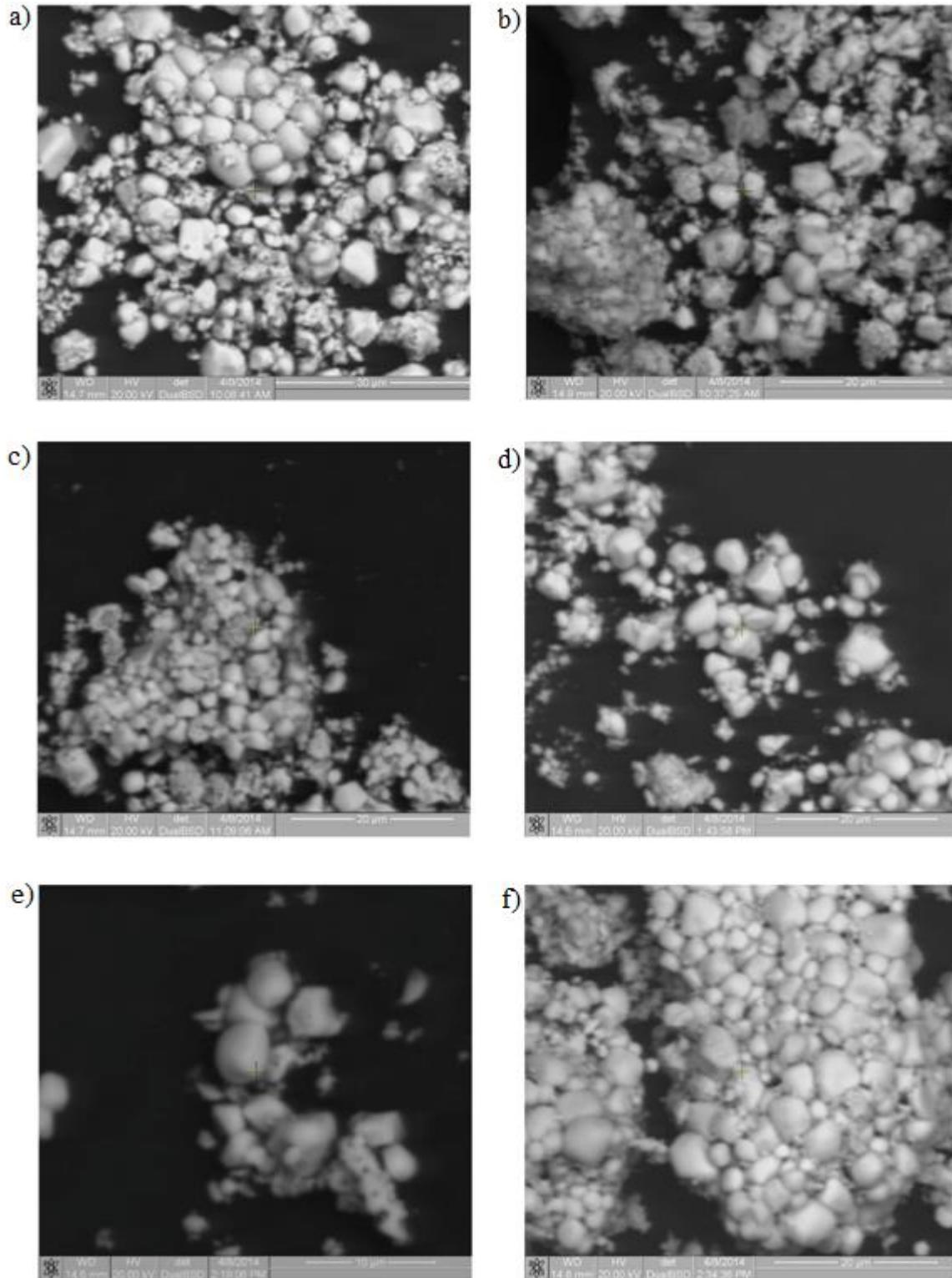


Figura 31 - Micrográfas obtidas por detecção dos elétrons retroespalhados dos marcadores a) UC 1, b) UC 2, c) UC 3, d) UC 4, e) UC 5 e f) UC 6, calcinados a 1100°C.

ANEXO II

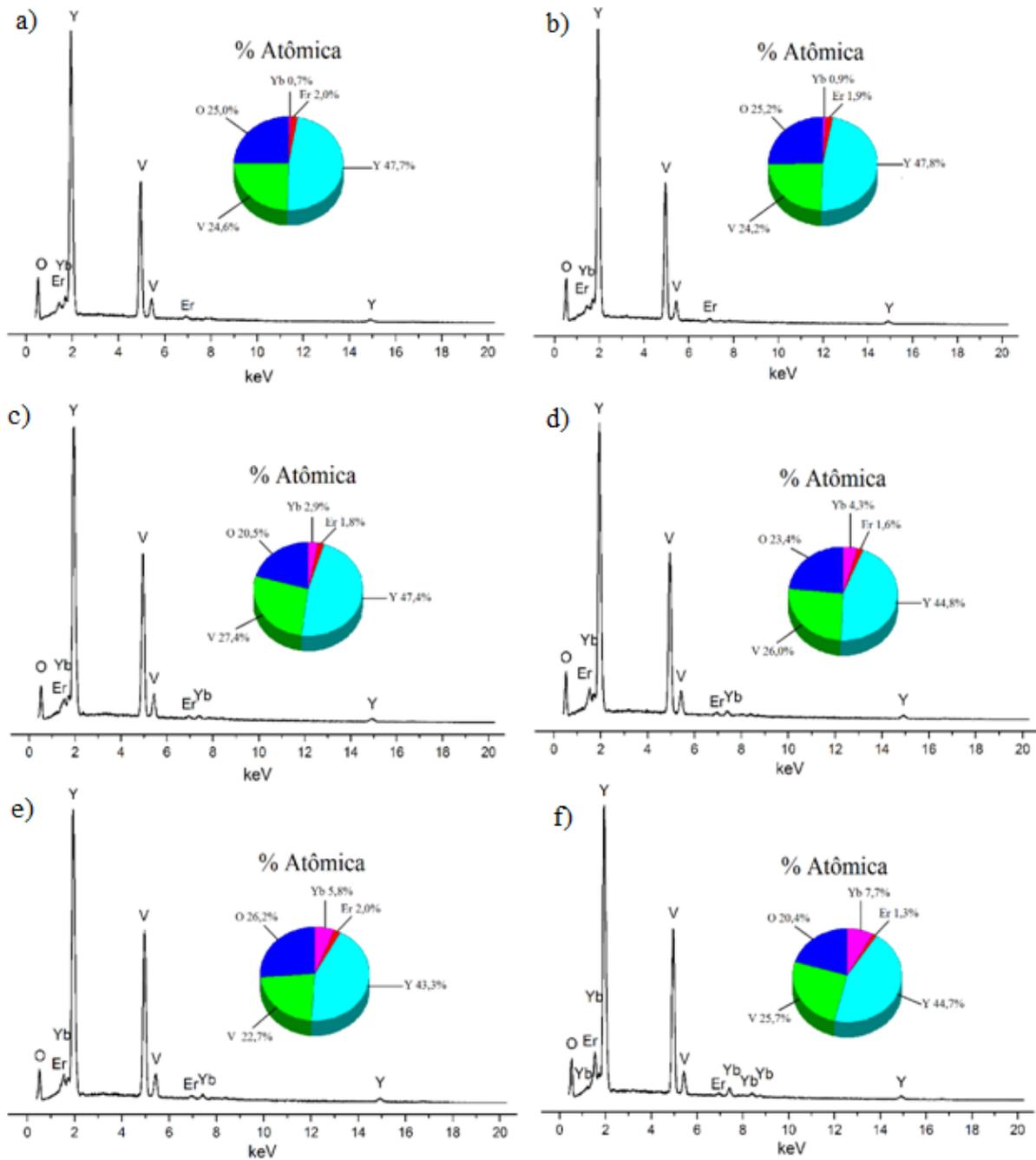


Figura 32 - Espectro de EDS e respectivas porcentagem atômica dos marcadores a) UC1, b) UC 2, c) UC 3, d) UC 4, e) UC 5 e f) UC 6, calcinados a 1100°C.