

ESTUDO DA SÍNTESE DE MARCADOR LUMINESCENTE INORGÂNICO PARA IDENTIFICAÇÃO FORENSE DE MUNIÇÃO DEFLAGRADA¹

Bárbara Figueiredo Soares – barbarafsoares@hotmail.com

Prof. Dr. Everton Bonturim (Orientador) – everton.bonturim@mackenzie.br

RESUMO

A identificação dos resíduos de tiro traz importantes informações para uma investigação forense. A forma mais simples de fazer esse reconhecimento é através da incorporação de marcadores luminescentes às pólvoras. O presente artigo consiste em um estudo de caso que visa analisar e comparar os marcadores luminescentes já existentes na literatura através das propriedades encontradas em suas matrizes, e com isso apresentar a síntese de um material luminescente de dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons terras raras ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}) como candidato a um novo marcador para projétil. Este material luminescente possui características como a intensidade de luminescência e a duração da luminescência persistente como pontos de destaque frente as demais matrizes encontradas nos marcadores.

Palavras-chave: Marcador luminescente. Resíduos de tiro. Luminescência Persistente.

STUDY OF THE SYNTHESIS OF INORGANIC LUMINESCENT MARKER FOR FORENSIC IDENTIFICATION OF FLAWED AMMUNITION

ABSTRACT

The identification of gunshot residue bring important information for a forensic investigation. The simplest way to make this recognition is by incorporating luminescent markers into gunpowder. This article consists of a case study that aims to analyze and compare the luminescent markers already existing in the literature through the properties found in their matrices, and with this, present the synthesis of a luminescent material of strontium and magnesium disilicate doped with rare earth ions ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+}) as a candidate for a new marker for projectile. This luminescent material has characteristics such as luminescence intensity and persistent luminescence duration as prominent points against the other matrices found in the markers.

Keywords: Luminescent marker. Gunshot residue. Persistent luminescence.

¹Artigo do Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Química, EE, UPM, São Paulo, 2021.

1. INTRODUÇÃO

A identificação de resíduos de arma de fogo é um assunto de grande importância para a ciência forense, pois ela pode fornecer informações cruciais ao longo de investigações de um crime. Os resíduos auxiliam na reconstrução do evento de tiro, na identificação do atirador, na determinação da trajetória e até mesmo na estimativa do alcance de fogo. Esses resíduos de tiro, (do inglês, *Gunshot Residue* - GSR), são um conjunto de partículas, queimadas ou não, resultantes do processo de combustão que ocorre quando um tiro é disparado por uma arma de fogo. (CARNEIRO et al., 2020).

Esses resíduos convencionalmente contêm em sua composição elementos, como Pb, Ba e Sb, que permitem que sua identificação seja feita através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia, chamada MEV/EDS, a qual fornece informações sobre a composição química das partículas individuais combinada sua morfologia, pois quando ocorre o disparo de um tiro, os resíduos são expostos a condições de extrema pressão e temperatura, fazendo com que as partículas mudem de forma e sofram reações químicas, assumindo a dimensão esferoidal. É através desta mudança de conformação e de composição química que é possível identificar os GSR, sendo este um método muito preciso. (WEBER et al., 2014).

Devido a toxicidade de alguns dos elementos que compõe os GSR, foi incorporado a utilização de munições não tóxicas (do inglês, *Non-Toxic Ammount* – NTA) que tem a finalidade de diminuir a contaminação de metais pesados por parte dos que as utilizam, assim como para diminuir seu impacto no meio ambiente, uma vez que o acúmulo desses marcadores químicos no corpo humano traz grandes riscos à saúde, podendo gerar diversas patologias clínicas, além de possuir um forte impacto ambiental por conta desses resíduos tóxicos. (DESTEFANI et al., 2016; WEBER et al., 2014).

As munições NTA trouxeram consigo novas formas para o processo de identificação dos seus resíduos de tiro não tóxicos (do inglês, *Gunshot Residue Non-Toxic Ammount* – GSR-NTA), visto que a composição do material não possui a parte inorgânica que o caracteriza como um marcador específico e é necessária para que a técnica de MEV/EDS seja precisa. É possível analisar os resíduos da NTA, agora orgânicos, através de diversas outras técnicas, como espectroscopia Raman, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho. Essas técnicas demandam a utilização de equipamentos no âmbito laboratorial, limitando o trabalho dos peritos, tornando assim a rotina de trabalho mais difícil e menos prática. (CARNEIRO et al., 2020; WEBER et al., 2014).

A opção de incorporar marcadores luminescentes em munições não tóxicas proporciona uma abordagem eficiente para a análise dos GSR-NTA, produzindo resíduos de tiro luminescentes resultantes de um disparo (do inglês, *Luminescent Gunshot Residue* - LGSR). Essa metodologia é uma alternativa muito viável diante da rotina dos peritos forenses, pois esses LGSR podem ser

identificados facilmente no local do crime, através da utilização de uma lâmpada ultravioleta. (CARNEIRO et al., 2020).

Estudos mostram a utilização dos marcadores luminescentes para os resíduos de tiro não tóxicos, podem ter aplicações que vão além da análise apenas do local do crime, tais como a identificação do tipo de munição usada de acordo com o calibre da arma e a diferenciação entre um homicídio e um suicídio. Eles podem inclusive ser empregados como codificadores de munição, com a finalidade de determinar se o disparo é proveniente da munição de uma arma policial ou civil, mudando completamente o rumo das investigações forenses. (CARNEIRO et al., 2020; HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020).

Na literatura, pode-se encontrar diversas matrizes para os marcadores luminescentes, porém devido a fatores como estabilidade térmica e química, especificidade da luminescência e condição de uso, os marcadores luminescentes para pólvora que são mais encontrados são os de estruturas metal-orgânicas baseados em lantanídeos. As estruturas metal-orgânicas (do inglês, *Metal-organic Frameworks* – MOFs), também são conhecidas como polímeros de coordenação trazem a parte da estabilidade para o material, já as estruturas orgânicas de lantanídeos incorporam a parte da luminescência, uma vez que esses compostos podem atuar como dispositivos moleculares de conversão de luz. (DESTEFANI et al., 2014; WEBER et al., 2011).

O uso de elementos lantanídeos nos marcadores, permite que eles sejam incorporados tanto nas munições NTA quanto nas munições convencionais, além de permitir também que os GSR-NTA luminescentes sejam identificados visualmente com lâmpadas UV e tenham suas características confirmadas utilizando a técnica de MEV/EDS, antes obsoleta. Este último fator ocorre, pois os elementos lantanídeos, também chamados de terras raras, possuem espectros muito bem definidos, assim como os elementos Pb, Ba e Sb, podendo ser usada como uma etiqueta química dos marcadores. (WEBER et al., 2011).

A luminescência persistente é um aditivo muito importante para estudos que pretendem sintetizar materiais inorgânicos dopados de terras raras como uma nova alternativa de marcador luminescente de pólvora. Este fenômeno, conhecido como pós-luminescência, é utilizado a fim de obter como resultado a luminescência prolongada, mantendo sua intensidade, mesmo após a suspensão da fonte de irradiação. Desta forma ao utilizar as novas propostas de matrizes que apresente este fenômeno em marcadores luminescentes de pólvora, os LGSR além de apresentarem sua luminescência característica fornecida pela dopagem, ainda sejam detectados após um determinado período. (VAN DEN EECKHOUT; SMET; POELMAN, 2010; WEBER et al., 2014).

Neste estudo de caso o objetivo é propor o desenvolvimento de um marcador inorgânico para projétil, dopado com íons terras raras que apresente o fenômeno de luminescência persistente, através da análise dos resultados e discussões de artigos científicos selecionados, que descrevem a síntese e

a caracterização de materiais semelhantes, utilizando outras matrizes como base para esses marcadores. Espera-se, ao final deste trabalho, ser possível verificar a viabilidade do uso do material de dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons terras raras ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) e se ele possui as características necessárias para um marcador luminescente para projétil, com o diferencial da luminescência persistente, quando comparado aos marcadores já existentes na literatura, a fim de aprimorar técnicas forenses já utilizadas para a detecção de resíduos de disparos de armas de fogo.

2. METODOLOGIA

Este é um trabalho de estudo de caso com a finalidade de analisar alguns artigos científicos que propõem a síntese de materiais luminescentes para serem usados como marcadores de resíduos de tiro, visando comparar as características desses marcadores que já existem na literatura, a fim de propor a utilização de um material cerâmico diferente como marcador, chamado dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons terras raras ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$), que tem um importante diferencial quando comparado aos marcadores de estruturas metal-orgânicas, a luminescência persistente.

Inicialmente, durante o período de Fevereiro a Março de 2021, realizou-se a pesquisa dos artigos científicos a serem estudados através do portal de periódicos da CAPES e da Elsevier, usando as palavras chaves “*luminescent marker*” e “*GSR marker*”. Foram selecionados nove artigos, a fim de comparar as características existentes em cada matriz utilizada nos materiais luminescentes, visto que para propor a síntese de um marcador luminescente é preciso que a matriz escolhida contenha alguns atributos específicos. De acordo com os tipos de matrizes, 3 classes foram definidas como base, a saber: MOFs, Inorgânicos e Inorgânicos com persistência.

Os artigos que abordam o material luminescente como marcador com a matriz **MOF**, através de síntese hidrotérmica ou por precipitação, estão listados abaixo:

- *[Ln₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n: A low cost alternative for GSR luminescent marking* (SERWY et al., 2018).

- *Synthesis of [Dy(DPA)(HDPA)] and its potential as gunshot residue marker* (MELO LUCENA et al., 2016).

- *Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis* (HARSHEY; DAS; SRIVASTAVA, 2020).

Já os artigos da matriz **inorgânica** que é utilizada para produzir o marcador luminescente, apresentam a síntese cerâmica e a síntese por combustão, listados a seguir:

- *Identification of ANFO: Use of luminescent taggants in post-blast residues* (MAURICIO et al., 2017).

- *ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability* (LUCENA et al., 2013).

- *Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context* (WEBER et al., 2014).

Os artigos que apresentam a matriz **inorgânica de um material luminescente** que será a proposta do novo marcador para projétil, indicam o seu desenvolvimento pela síntese por co-precipitação, pelo método de complexação e pela síntese cerâmica, conforme listados abaixo:

- *Luminescence properties of Eu²⁺, Dy³⁺-doped Sr₂MgSi₂O₇, and Ca₂MgSi₂O₇ phosphors by solid-state reaction method* (SAHU et al., 2015).

- *Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis* (BONTURIM et al., 2018).

- *Enhanced luminescent properties of long-persistent Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor prepared by the co-precipitation method* (PAN et al., 2008).

Após a escolha dos artigos, foi realizado o estudo dos resultados apresentados por cada matriz ao ser utilizada como marcador, identificando quais as características que se relacionam entre si, junto aos seus pontos positivos e negativos. Esta parte do trabalho durou 2 meses, sendo feita entre Fevereiro e Março de 2021. Por fim, após ter os resultados e comparações estabelecidas, foi elaborado a parte de discussões acrescentando as características competitivas do material luminescente inorgânico proposto, juntamente com a conclusão do artigo, sendo esta etapa feita nos meses de Abril a Junho de 2021.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 LUMINESCÊNCIA

A luminescência é um termo genérico para um tipo de radiação substancialmente sem equilíbrio. Ela é a emissão da faixa óptica do visível, do infravermelho ou do ultravioleta, que é um excesso da radiação térmica emitida pela substância em uma determinada temperatura, em geral não altas. Essa emissão continua após absorver a energia de excitação por um determinado tempo, sendo este maior do que o das ondas de luz. Essa radiação pode ser proveniente de uma reação química, por conta de movimentos subatômicos ou até mesmo por conta de estresse em um cristal. (OBODOVSKIY, 2019).

A ocorrência do fenômeno de luminescência está relacionada com o modelo atômico de Bohr, pois ele estabelece que no estado fundamental os elétrons dos átomos de um certo elemento possuem valores de energia característicos, de acordo com a órbita a qual ele pertence. Para que os elétrons passem do estado fundamental para um estado de maior energia, estado excitado, eles precisam absorver uma quantidade de energia que permita que ele “pule” de um orbital para o outro. Quando o elétron retorna ao estado fundamental, ocorre o processo inverso, ou seja, ele libera energia para

retornar a seu orbital anterior. Essa energia pode ser liberada na forma de calor ou de luz. (NERY; FERNANDEZ, 2004; SILVA et al., 2014).

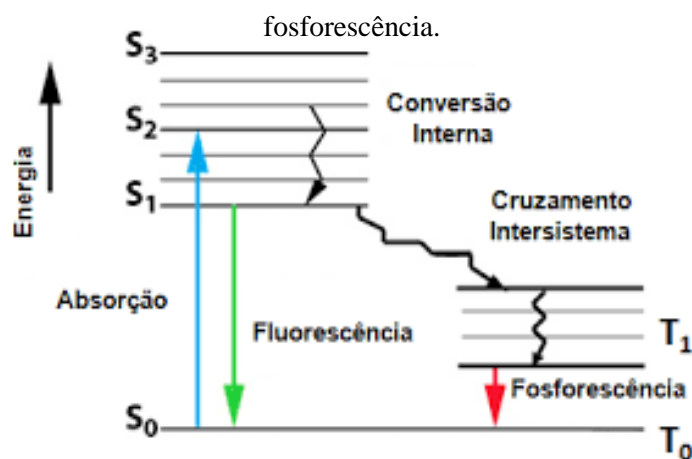
Para ocorrer o fenômeno de luminescência é preciso que o material luminescente tenha absorvido energia de uma determinada fonte, como de reações químicas por exemplo. Com a absorção dessa energia ocorrerá a excitação dos átomos do material, porém como este estado é pouco estável os átomos retornam a seu estado fundamental, liberando energia em forma de luz ou calor. Por isso pode-se dizer que a eficiência da luminescência depende do grau de transformação de energia de excitação com luz. (MARTINS; ISOLANI, 2005; NERY; FERNANDEZ, 2004).

Existem diversos tipos de luminescência e eles são classificados pela fonte de energia que dará início ao processo de luminescência e seu tempo de duração após o cessamento da fotoexcitação. A fosforescência, a fluorescência são alguns dos processos que podem ser citados. Cada fenômeno tem sua importância em relação a sua aplicação seja ela industrial ou científica. A fosforescência e a fluorescência fazem parte da chamada fotoluminescência. (GUNDERMANN, 2011).

3.1.1 Fluorescência e Fosforescência

O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 1) ilustra os processos de conversão de energia para obter o efeito de fluorescência e de fosforescência. Os estados S_0 , S_1 , S_2 , e S_3 representam os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro, segundo e terceiro estado de excitação, respectivamente, junto com o T_1 , que é o estado excitado, chamado tripleto. Os processos de absorção e emissão de luz são representados pelas linhas verticais. As linhas sinuosas e em diagonais representam os processos de cruzamento intersistema e de conversão interna. (BARRERA; TONON, 2018).

Figura 1 – Diagrama de Perrin-Jablonski (explicação visual do fenômeno de fluorescência e



FONTE: (BARRERA; TONON, 2018).

À temperatura ambiente, quase todas as moléculas se mantêm no nível fundamental S_0 , sendo assim a absorção de um fóton pode levar essas moléculas aos níveis vibracionais do estado excitado

S_1 e S_2 . Essa absorção é feita de forma muito rápida, cerca de 10^{-15} s em relação aos demais processos. Em seguida, a partir do estado S_1 , podem voltar ao estado fundamental com etapas envolvendo processos radioativos, como fluorescência e fosforescência, ou processos não radioativos, como a conversão interna e o cruzamento intersistema. (BARRERA; TONON, 2018).

Já a fosforescência corresponde ao decaimento do estado excitado do tripleto T_1 para um estado de menor energia, o singleto fundamental S_0 . Por conta disso, ocorre a mudança na orientação do spin, fazendo com que a transição para o estado fundamental seja proibida pela mecânica quântica e o seu tempo de decaimento seja maior do que o da fluorescência, podendo variar entre 10^{-3} s a 1s. As bandas de emissão fosforescentes ocorrem em uma região espectral de menor energia. (NERY; FERNANDEZ, 2004; SILVA et al., 2014).

O decaimento que envolve processos radioativos como a fluorescência consiste na emissão de fótons do S_1 para o S_0 , não dependendo do comprimento de onda de excitação, onde o espectro de fluorescência se encontra em comprimentos de onda maiores do que o espectro de absorção, ou seja, ele possui energia mais baixa. O tempo característico de decaimento deste fenômeno é de aproximadamente de 10^{-9} até no máximo 10^{-6} segundos, fazendo com que a emissão cesse logo após a parada da fonte de excitação. Neste caso não há mudança na orientação do spin original, pois o elétron decai de um estado singleto para outro estado singleto, porém de menor energia. Desta forma a transição é conhecida como transição permitida pela química quântica. (NERY; FERNANDEZ, 2004; SILVA et al., 2014).

Processos mais complexos como a fluorescência possuem um fenômeno chamado transferência de energia, que é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química para outra, sendo ela igual, diferente ou até entre outros grupos da mesma molécula. Elas podem ser intramolecular, com transferência de energia entre espécies de uma mesma molécula ou intermolecular que envolve a interação entre duas espécies diferentes. (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Para as transferências intermoleculares, há dois processos que podem fundamentá-las, o radioativo e o não radioativo. O processo radioativo consiste na etapa de emissão de radiação por parte do doador seguida da absorção desta radiação por parte do receptor. A eficiência deste processo se dá devido a sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor, onde a diferença de energia entre o processo de emissão e o processo de absorção será o comprimento de onda da radiação absorvida pelo receptor. Se o receptor tiver baixa absorvidade na região em que a radiação incide, o doador funcionará como um conversor de radiação, porém sem emitir essa radiação de forma direcional. (SOUZA; SIGOLI, 2012).

O processo de transferência de energia não radiativa consiste apenas em uma etapa, que envolve simultaneamente o decaimento do doador e a excitação do receptor. Desta forma na transferência intermolecular a presença do receptor influencia tanto no tempo de decaimento quanto

no rendimento da emissão do doador. Esta transferência de energia, que ocorre pela interação entre o doador e o receptor um processo direcional, diferente da emissão radiativa. Que é um processo não direcional. (SOUZA; SIGOLI, 2012).

As transferências intramoleculares são bastante estudadas em complexos metálicos por conta de sua variedade. Complexos que contêm íons terras raras trivalentes têm sua luminescência explicada por conta da transferência de energia vinda do ligante, o chamado efeito antena, que faz com que a intensidade de luminescência do íon metálico central seja intensificada devido a eficiência a absorção de energia por parte do ligante. (PAULO, 2019; SOUZA; SIGOLI, 2012).

3.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS

Apesar de inapropriado, a nomenclatura “terras” surgiu pois os elementos eram inicialmente conhecidos através de seus óxidos, e o termo era utilizado para designar óxidos metálicos, já a parte do nome “raras” se fez devido ao fato de que no começo era possível encontrá-los apenas em alguns minerais na região da Suécia. Os elementos terras raras possuem o símbolo geral de Ln, correspondendo dos elementos do lantânio (La) ao lutécio (Lu), incluindo os elementos escândio (Sc) e o ítrio (Y), localizados no grupo 3B da tabela periódica. A nomenclatura indicada pela IUPAC se divide em duas, sendo o termo lantanídeo utilizado para os elementos do La ao Lu e o termo terras raras quando os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) são incluídos aos lantanídeos. (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

O primeiro elemento descoberto foi o cério (Ce), em 1751, por um mineralogista suíço chamado A. F. Cronstedt, através do mineral pesado chamado cerita. Entretanto, para se conhecer todos os elementos que compõem terras raras levou-se muito tempo, pois como estes elementos possuem propriedades químicas e físicas muito parecidas, a obtenção dessas espécies puras ocorreu somente em 1907, como o elemento lutécio sendo a última das terras raras a ser identificada. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A configuração eletrônica dos lantanídeos lhes permite ter uma forte semelhança quanto as propriedades químicas e físicas de seus elementos, de modo que sua separação para a forma pura seja bastante difícil. Todos os átomos possuem em seu estado neutro, a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f por ser energeticamente mais favorável, com exceção do elemento lantânio, que não possui nenhum elétron no nível f em seu estado fundamental. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O estado de oxidação mais comumente encontrado nos elementos de terras raras é o trivalente (+III), sendo este ainda o mais estável termodinamicamente. O estado de oxidação (+II), é pouco utilizado em soluções e em complexos, pois oxida facilmente para o estado de oxidação (+III), porém pode ser encontrado em todos os elementos nos haletos binários. Vale lembrar que a estabilidade

deste último (+III) não depende puramente de sua configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, de ligação, reticular e de solvatação no caso das soluções. O íon Ce^{4+} é o único lantanídeo que pode ser encontrado no estado de oxidação (+IV) em solução aquosa de forma estável, e é presente em compostos com alto poder de oxidação. Atualmente são conhecidos complexos moleculares, principalmente compostos organometálicos que possuem uma certa estabilidade no estado bivalente, com a camada 4f semipreenchida, como para o íon de európio (Eu^{2+}). (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Pensando na configuração eletrônica, os lantanídeos de íons trivalentes (+III) possuem os orbitais 4f localizados na parte interna do átomo, sendo “protegidos” pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, não participando das reações, tendo uma extensão radial limitada, além disso eles possuem raios atômicos muito próximos. Esses fatores permitem que um elemento terra rara possa ser substituído por outro elemento terra rara, sem quaisquer impedimentos, em diversos retículos cristalinos, além de formarem complexos com alto caráter iônico. (MARTINS; ISOLANI, 2005; SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Quando usados como dopantes em materiais luminescentes, a luminescência dos elementos terras raras é devido as transições f-f proibidas, de acordo com a regra de Laporte, na qual essas transições ópticas intramolecular são caracterizadas por ter tempos de vida longos, sendo de microssegundo até milissegundos. As transições 4f-5f também originam a luminescência, e neste caso, possuem bandas muito largas e muito mais intensas do que as f-f. Os íons lantanídeos não contêm absorvidade molar alta, e a luminescência por excitação direta não é eficiente, por isso são usados como dopantes e co-dopantes, intensificando a luminescência de outro material, sendo assim, se usa um ligante que absorve a radiação incidente e transfere energia para o íon lantanídeo ao que o ligante está coordenado, pelo efeito antena. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A radiação eletromagnética emitida pelos materiais luminescentes com lantanídeos ocorre geralmente na região do visível. Estudos comprovam que a luminescência destes materiais pode ser medida rapidamente com um alto grau de sensibilidade e exatidão. Esses materiais luminescentes podem ser chamados de fósforos de terras raras, eles são constituídos por uma rede cristalina, chamada de hospedeira e um centro luminescente, que será o ativador (íon lantanídeo), produzindo materiais altamente luminescentes. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

As cores de emissão de cada íon terra rara trivalente é proveniente das transições intraconfiguracionais, em que cada um possui uma emissão em um comprimento de onda específico, como o Eu^{3+} que emite em 661 nm caracterizando a cor vermelha, o Tb^{3+} que emitem em 550 nm, com a cor verde e os íons de Eu^{2+} , que é devido a transição interconfiguracional de 5d para 4f, que emite em 450 nm na cor azul, por exemplo. Isso concede aos elementos terras raras uma vasta

aplicabilidade, uma vez que a dopagem de lantanídeos pode intensificar a emissão dos materiais luminescentes ou gerar transferências de energia entre os metais. As vantagens de suas aplicações se dão devido ao baixo custo de produção, o fato de ser um método seguro, visto que os terras raras possuem uma grande especificidade e estabilidade em diferentes temperaturas. (MARTINS; ISOLANI, 2005).

3.3 MARCADORES LUMINESCENTES PARA MUNIÇÃO

Os marcadores luminescentes entraram no mercado como uma proposta inovadora de identificação de GSR-NTA, devido a mudança de composição proposta para as munições. As munições NTA, que não geram gases ou resíduos tóxicos durante o tiro, tem o projétil totalmente encapsulado, sendo a pólvora química sem fumaça e a mistura iniciadora livre de metais pesados (Tabela 1), desta forma a contaminação proveniente dos resíduos é reduzida. (GOUDSMITS; SHARPLES; BIRKETT, 2015; WEBER et al., 2011).

Tabela 1 – Dados comparativos sobre a liberação de gases e partículas sólidas das munições NTA e das munições convencionais

| | Gases tóxicos | Gases não tóxicos | Partículas Sólidas (tóxicas) | Partículas Sólidas (não tóxicas) |
|-----------------------|---------------|-------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Espoleta Convencional | 40% | 0% | 60% | 0% |
| Espoleta NTA | 0% | 77% | 0% | 23% |

FONTE: (Adaptado de NTA; AMMUNITION, 2013)

Por conta de sua estabilidade e especificidade, os materiais luminescentes à base de lantanídeos foram desenvolvidos e empregados na munição não toxica, a fim de produzir resíduos luminescentes, que podem ser visualizados através de radiação ultra violeta, de forma rápida e segura, sendo possível identificar esses resíduos em diversas superfícies, como na pele, nas roupas, nas armas de fogo provenientes dos disparos e no caminho do tiro. (WEBER et al., 2014).

As estruturas metal-orgânicas (do inglês, *Metal-organic frameworks* – MOFs), também são conhecidas como polímeros de coordenação foram as pioneiras no desenvolvimento de marcadores de resíduos de tiro, devido sua alta estabilidade química e térmica. Já as estruturas orgânicas de lantanídeos (do inglês, *Lanthanide-organic frameworks* - LOFs) estão vinculadas com o potencial luminescente dos marcadores, pois os compostos atuam como dispositivos moleculares de conversão de luz. (WEBER et al., 2011).

Os lantanídeos mais usados como parte da composição química dos marcadores são o európio (Eu^{3+} e Eu^{2+}), disprósio (Dy^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e túlio (Tm^{3+}). Para produzir esses marcadores é necessário adicionar os materiais à pólvora em uma determinada proporção de peso, de forma que

não afete a velocidade da bala, provocando taxas de falha de tiro, ou seja, as vezes em que o cartucho não foi totalmente ejetado ou quando não há a substituição automática da munição na câmara da arma. Em geral 1 grama de marcador é suficiente para carregar uma média de mais de 40 munições, dependendo do calibre da bala. (DESTEFANI et al., 2016; WEBER et al., 2014).

Os primeiros marcadores propostos na literatura são baseados em MOFs dopados com terras raras ∞ [Ln(DPA)(HDPA)], onde H₂DPA é ácido piridina 2,6-dicarboxílico e Ln = íons trivalentes terras raras, onde cada um dos elementos terras raras formam um marcador com características de cor de luminescência diferentes. Os marcadores MOFs contendo lantanídeos apresentam bons resultados no que se refere a sua alta emissão dos íons Ln³⁺ e pelo efeito de antena com ligantes DPA. Essas estruturas orgânicas de lantanídeos (do inglês, *Lanthanide-Organic Frameworks* - LnOFs) possuem alta estabilidade térmica, resistência à altas temperaturas de queima, permanecendo estável após longos períodos, não é reativo com a pólvora, com o primer ou com as partes metálicas da arma (inércia química) além de sua alta luminescência. (WEBER et al., 2011, 2012).

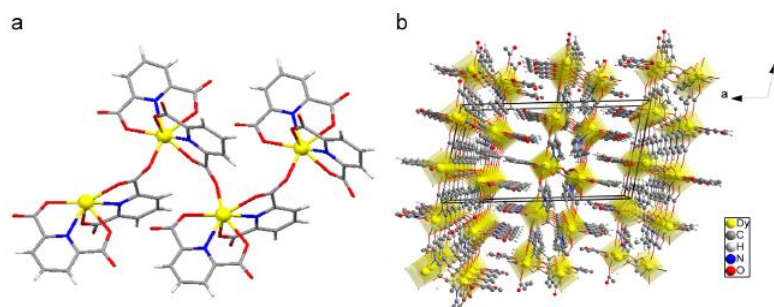
Por conta de sua luminescência, a visualização dos LGSR é feita facilmente com o auxílio de uma lâmpada UV, permitindo a construção do evento ou a identificação do atirador de forma imediata. Posteriormente, em laboratório, as partículas de LGSR coletadas podem ser confirmadas pela técnica de MEV/EDS, pois a presença dos marcadores, que possuem elementos com composições singulares, permite a confirmação destes resíduos, da mesma forma que era feito anteriormente com os resíduos convencionais. Outro ponto que se demonstrou favorável para a utilização desses marcadores foi o fato de que suas estruturas não mudam, mesmo submetidas as condições extremas que prevalecem quando a bala é disparada, sugerindo semelhanças a características dos marcadores puros. (WEBER et al., 2011, 2012).

A síntese desta estrutura metal-orgânica pode ser feita sob condições hidrotérmicas, utilizando o é ácido piridina 2,6-dicarboxílico e o ligante terras raras escolhido, após sua agitação a mistura é transferida para um reator térmico, sendo mantida sob alta temperatura (~150°C) durante muitas horas (~120 h). Os cristais formados são lavados e secados novamente em alta temperatura, podendo ser caracterizada pela técnica de MEV/EDS. Após este ponto, é importante testar diferentes proporções ao incluir o marcador na pólvora, pois estudos comprovam que em porcentagens muito baixas ou muito altas os marcadores podem afetar a deflagração do tiro, provocando falhas no processo de disparo, ou emitir luz com uma intensidade muito baixa, dificultando a identificação dos LGSR. (MELO LUCENA et al., 2016).

Os primeiros íons lantanídeos utilizados foram o Eu³⁺ e o Tb³⁺, caracterizando o marcador com a luminescência na cor vermelha e na cor verde, típicas de suas transições intramoleculares. Estudos se seguiram e a substituição do íons de európio e de térbio por outros íons terras raras, permitiu produzir marcadores com luminescência na cor amarela, por conta do Dy³⁺, mantendo a

mesma matriz ∞ [Ln(DPA)(HDPA)] (Figura 3), ou mudando os componentes da matriz, porém mantendo as mesmas características metal-orgânicas. Ao longo de todos os testes, os marcadores se mostraram muito positivos quanto a seu uso, visto que resistem as condições extremas que ocorrem com o disparo da bala, sem alterar sua estrutura de forma significativa. (MELO LUCENA et al., 2016; WEBER et al., 2011, 2012).

Figura 3 – Imagem da unidade assimétrica do MOF [Dy (DPA) (HDPA)]; (b) visualização da estrutura estendida ao longo do eixo b.



FONTE: (MELO LUCENA et al., 2016)

Apesar de ser muito difícil de encontrar marcadores luminescentes inorgânicos aplicados para resíduos de projétil, existem materiais traçadores inorgânicos com complexos a base de lantanídeos que oferecem propriedades luminescentes vantajosas. A principal diferença e possivelmente a mais vantajosa é o fato de que algumas estruturas inorgânicas dopadas com íons terras raras apresentam o fenômeno de luminescência persistente, que nada mais é do que a pós luminescência, ou seja, a luminescência de forma prolongada. (WOIDASKY et al., 2020).

3.4 LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE

Inicialmente o termo luminescência persistente era utilizado para designar a fosforescência dos materiais de fósforo, devido a persistência da emissão da luz durante este fenômeno, porém analisando a o que significa a luminescência persistente, percebe-se que não está vinculada com a fosforescência, pois a luminescência persistente ocorre devido ao armazenamento de energia de excitação em armadilhas, chamadas de *trapping*, e o tempo de duração do fenômeno está atribuído as diferentes profundidades de captura desta armadilha, sendo assim a emissão pode durar horas. (MCGRAW-HILL, 2000).

A partir de 1996 as pesquisas a respeito de materiais com luminescência persistente se intensificaram. A síntese do composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ foi um marco para este universo, pois ele possui as principais características de um material com luminescência persistente, a alta intensidade de luminescência e o longo tempo de persistência dessa luminescência. Existem várias rotas sintéticas que se pode seguir para produzir materiais com luminescência persistente, podendo ser divididas em

duas categorias, as rotas da síntese de partículas luminescentes com um posterior tratamento para obter a luminescência persistente ou as rotas de síntese direta de partículas com luminescência persistente. (BONTURIM et al., 2018; JUNIOR, 2011).

Os métodos de obtenção das partículas com luminescência persistente desempenham um importante papel na determinação das características fundamentais das partículas, como a morfologia da partícula, a porosidade, a homogeneidade de composição, seu tamanho cristalino e sua distribuição de defeitos. Dentre estes métodos estão os de reação estado-sólido, também chamado de método cerâmico, o método sol-gel, o método de co-precipitação, entre outros. De acordo com o tipo de matriz hospedeira escolhida o material pode ser classificado como silicatos, aluminatos e não-óxidos, além disso há dois tipos de íons ativadores, os terras raras, os de metais de transição, ou a luminescência pode ocorrer devido a presença de defeitos, como foi visto na Pedra de Bologna, (BONTURIM et al., 2018; JUNIOR, 2011).

O mecanismo deste fenômeno tem dois pontos importantes, o íon ativador, que rege o comprimento de onda da emissão e armadilhas presentes na matriz hospedeira (*trappings*) que coordena a intensidade e o tempo de vida da emissão. Inicialmente ocorre a excitação do material, com o decaimento, a energia absorvida é armazenada nas armadilhas da matriz hospedeira. Quando a fonte de excitação cessa, a energia que foi armazenada somente é liberada após a ativação térmica pelos centros emissores, finalizando com a emissão de luz que pode durar desde segundos até horas. (JUNIOR, 2011; ROSAS, 2009).

De uma forma bem particular, o dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons de Eu^{2+} e Dy^{3+} tem sido estudado, por conta de sua estabilidade e do fato de sua luminescência persistente ter uma duração muito longa, mostrando que o Eu^{2+} emite em uma larga banda centrada em torno de 460nm, emitindo a cor azul. O mecanismo dele envolve principalmente a fotoexcitação por radiação UV-visível, promovendo transições eletrônicas intermoleculares, onde os elétrons excitados podem ser descolados para a banda de condução e presos por defeitos de rede no cristal hospedeiro, após este processo os elétrons são removidos termicamente em função da recombinação do íon emissor. (BONTURIM et al., 2018).

A aplicação desses materiais inorgânicos na área de marcadores é pouco explorada, sendo apenas voltada para a parte de biologia e biomedicina, onde esses biomarcadores são utilizados para acompanhar múltiplos alvos de análise, como proteínas e genes, sendo de extrema importância para as bioanálises, diagnósticos clínicos e tratamentos terapêuticos. De modo geral, é possível verificar que a ocorrência do fenômeno de persistência é bem similar ao de luminescência presente nas estruturas metal-orgânicas dopadas com íons terras raras, onde a diferença ocorre no adicional de armazenamento de energia das matrizes inorgânicas dopadas com íons terras raras, permitem que ocorra a pós luminescência. (JUNIOR, 2011).

3.5 MÉTODOS DE SÍNTESE DE MATERIAIS COM LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE

As propriedades luminescentes dependem dos parâmetros das partículas que são definidos de acordo com os métodos de síntese dos materiais inorgânicos. Diversas rotas sintéticas podem ser utilizadas para a obtenção destes materiais inorgânicos com luminescência persistente. De forma geral todas elas necessitam de tratamento térmico sob elevadas temperaturas. As rotas desses materiais podem ser classificadas de duas formas, a rota de síntese das partículas seguida de um tratamento para obter o fenômeno de luminescência persistente e a rota de síntese direta de partículas com luminescência persistente, seguido de tratamentos para a alteração estrutural e morfológica. (BONTURIM et al., 2018; JUNIOR, 2011).

Os principais métodos que serão citados na sessão abaixo serão os métodos de coprecipitação, sol-gel e o método cerâmico, o qual apesar de apresentar algumas desvantagens devido a sua necessidade de tratamento térmico por um longo tempo, ele é o método mais utilizado pelos estudiosos, pois é o modo mais fácil de preparação de óxidos. (BONTURIM et al., 2018)

3.5.1 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação é um dos principais métodos encontrados na literatura. Ele baseia-se na precipitação simultânea de duas substâncias, em geral formando nanocristais monodispersos. Este método não requer a utilização de equipamentos caros, de condições reacionais rigorosas ou de procedimentos complexos, porém é necessário o tratamento térmico posterior. (PAN et al., 2008).

A co-precipitação consiste na preparação de soluções homogêneas contendo cátions desejados e na precipitação simultânea desses cátions em solução, na forma de oxalatos, hidróxidos, entre outros. A precipitação de um sistema multicomponente origina os chamados óxidos mistos. Para obter um produto com uma alta qualidade é preciso controlar o pH, a temperatura, a concentração dos reagentes e seus tipos, pois com pequenas mudanças em alguns desses fatores, podem atrapalhar o rendimento da reação. (SANTOS, 2010).

Com o método de co-precipitação é possível fazer a lavagens das impurezas solúveis antes de obter o produto final, que são os pós reativos e homogêneos, porém a dificuldade de obter um material composto com dopantes em baixas concentrações e a baixa homogeneidade ao precipitar mais de uma espécie são algumas das desvantagens encontradas neste método. (SANTOS, 2010).

3.5.2 Método Sol-Gel

O chamado método Sol-Gel é indicado quando se deseja obter materiais luminescentes com grande área superficial, em forma de nanocristais. Ele produz materiais muito homogêneos, e assim como os demais necessita de tratamento térmico posterior para se obter o material em formato de pó.

O método surgiu como uma possibilidade de processamento de materiais em estados sólidos pela obtenção de produtos com tamanhos de partículas reduzidos.(JUNIOR, 2015;SANTOS, 2010).

O sol consiste em uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e o gel consiste em um retículo com três dimensões que faz com que o solvente fique preso em sua estrutura porosa. Os precursores da preparação do coloide são metais, com vários ligantes em volta. Além de preparar materiais com partículas de tamanho reduzido (10-1000nm), o método de sol-gel, permite preparar materiais homogêneos com composição controlada. (JUNIOR, 2015).

3.5.3 Método Cerâmico

O método mais utilizado na preparação de materiais é o método cerâmico, também chamado de método estado sólido. Ele consiste no aquecimento resistivo de dois ou mais sólidos inorgânicos não voláteis em altas temperaturas. Largamente usado, ele pode sintetizar diversos materiais, tais como óxidos complexos, nitretos, sulfetos e aluminossilicatos, entre outros. (JUNIOR, 2015).

Para aumentar a sua área de contato e acelerar a reação, os precursores são triturados. A reação ocorre na interface de dois sólidos, e após as camadas superficiais reagirem, o processo continua a medida que os reagentes se difundem nas estruturas para a superfície, até um momento em que ocorre a etapa limitante. Algumas vezes é utilizado a pré-calcinação, na etapa final e na etapa inicial. Na etapa final ela contribui para a pureza do produto, uma vez que não deve haver reagentes junto ao produto. Já a pré-calcinação na etapa inicial é feita para que as partículas do reagente triturado reajam entre si. (JUNIOR, 2015).

O número de coordenação em sólidos complexos é entre 6 e 12, devido a isso é necessário um alto valor energético para superar a energia de rede inicial do cátion e difundir para outros íons. Isto e o fato de que as reações deste método serem muito lentas confere a ele desvantagens como o fato de ele utilizar altas temperaturas, indo de 800-2000°C durante muitas horas, chegando até um dia inteiro (24 h), isso faz com que ocorra um alto gasto energético. Este método normalmente cria grandes aglomerações de partículas com morfologia irregular e heterogeneidade, e visto que as propriedades luminescentes dependem destes fatores isso configura uma outra desvantagem a ele. (BONTURIM et al., 2018; JUNIOR, 2015).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão serão apresentados três subcapítulos, divididos de acordo com a composição geral de cada matriz para os marcadores. Nos dois primeiros, a divisão será feita referente as matrizes de marcadores luminescentes de resíduo de tiro que já existem na literatura, a matriz metal-orgânica e a matriz inorgânica. Já o terceiro capítulo será direcionado para a indicação de uma nova matriz luminescente para ser aplicada como marcador luminescente de GSR.

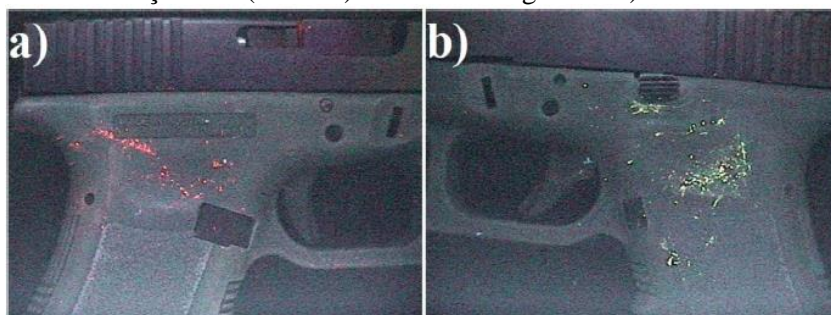
4.1 MARCADORES LUMINESCENTES COM MATRIZ METAL-ORGÂNICA

Os três artigos escolhidos apresentam informações referentes a utilização de marcadores luminescentes em projétil de arma de fogo, com matrizes MOFs, a fim de produzir resíduos luminescentes que são detectados por lâmpadas UV e posteriormente caracterizadas em âmbito laboratorial. O artigo de HARSHEY et al. (2020) apresenta todo o histórico de pesquisas referentes aos marcadores de resíduos de tiro, identificando todas as informações a respeito das estruturas metal-orgânicas e dos motivos pelo qual elas são bastante encontradas na literatura como a principal opção para este tipo de utilização.

As informações encontradas no artigo de HARSHEY et al. (2020) a respeito da alta estabilidade térmica e química encontrada nos MOFs, e o fato de não ser uma técnica destrutiva, e assim eficiente, são confirmadas nos artigos de SERWY et al. (2018) e de MELO LUCENA et al. (2016), visto que esses artigos trazem a síntese de dois marcadores luminescentes MOFs, os quais foram submetidos aos testes que confirmaram a viabilidade de sua utilização.

O artigo de SERWY et al. (2018) apresenta a ideia de um marcador luminescente com baixo custo de produção. Ele mostra a síntese do marcador MOFs pelo método de precipitação, indicando que as condições amenas deste método e o curto tempo de reação são suficientes para produzir os MOFs cristalinos, rendendo em cerca de 85%. Este artigo possui o diferencial da substituição de parte dos íons dos lantanídeos de Eu^{3+} e Tb^{3+} por íons de zinco (Zn^{2+}). Para avaliar o desempenho do marcador, foram elaborados testes que imitavam eventos de tiro através da utilização de uma pistola do modelo Glock G17. A avaliação visual dos marcadores metal-orgânicos mostrou que as amostras que continham európio emitiram na cor vermelha, em 613 nm, quando expostos a radiação UV 254 nm, já as amostras que continham térbio emitiram a cor verde, em 543 nm. O tempo de vida útil das amostras com íons Eu^{3+} variaram de 0,41 mn a 0,43 ms e com íons de Tb^{3+} variaram de 0,86 ms a 1,05 ms, sendo este último o maior. Quando foram utilizados 10% de európio e 5% de térbio as amostras apresentaram alta luminescência visual, fornecendo resultados claros e de fácil coleta e visualização dos resíduos luminescentes após o disparo (Figura 4).

Figura 4 – LGSR sob radiação UV (254 nm) na arma de fogo com a) 50% de Eu^{3+} e b) 10% de Tb^{3+}



FONTE: (SERWY et al., 2018)

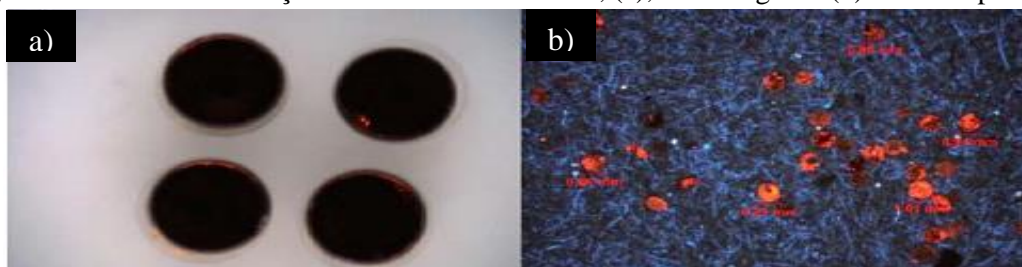
Já no artigo de MELO LUCENA et al (2016) são apresentados resultados semelhantes, porém com a proposta de uma emissão em um diferente espectro, utilizando apenas o lantanídeo Dy^{3+} , que emite luz na cor amarela, quando excitado em 365 nm. Com os testes efetuados com este marcador, que foi sintetizado pelo método hidrotérmico, foi possível observar que ele possui a alta estabilidade química e térmica mencionada no artigo de HARSHEY et al. (2020), de modo que o marcador não se degrada ou reage com as partes internas da arma ou da munição durante o disparo, além do fato de que a alta luminosidade que é mantida após o disparo e permite a detecção visual dos resíduos de tiro disparados, e sua composição química única que permite que a amostra seja caracterizada posteriormente em laboratório.

De forma geral, os três artigos indicam que o uso de estruturas metal-orgânicas para marcadores luminescentes gera bons resultados, por conta da estabilidade e da luminosidade encontrada que são imprescindíveis para esta aplicação. Apenas no artigo de SERWY et al. (2018) foi identificado que os resíduos luminescentes coletados do disparo da arma de fogo permaneceram luminescentes por 18 meses.

4.2 MARCADORES LUMINESCENTES COM MATRIZ INORGÂNICA

Os artigos selecionados contemplam uma matriz inorgânica para marcadores luminescentes, a matriz de $ZnAl_2O_4$ dopada com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} . O artigo de LUCENA et al. (2013) apresenta o marcador luminescente através da síntese por combustão, onde o material foi colocado fisicamente dentro do primer, e adicionados ao pó de munição das balas. Os testes foram elaborados através do disparo de uma arma GLOCK 17, onde eram verificados a presença de resíduos nas mãos e nas roupas do atirador, assim como na arma em que os tiros foram disparados. Os testes mostraram que o marcador possui estabilidade térmica para resistir a altas temperaturas de detonação e luminescência claramente identificável, feita através da irradiação UV direta, 254 nm, em qualquer superfície que contenha as partículas de GSR. A luminescência das amostras coletadas é detectada por um período de no mínimo 90 dias, e a presença do marcador pode ser confirmada através de análise química feita em laboratório (Figura 5).

Figura 5 – LGSR sob radiação UV na mão do atirador, (a), no carregador (b) e no campo de tiro.



FONTE: (LUCENA et al., 2013).

O artigo de WEBER et al. (2014), apesar de apresentar o marcador também pela síntese por combustão, indica qual a quantidade necessária de marcador que deve ser incorporada à munição, a fim de obter a luminescência desejada sem interferir no desempenho da arma. Os testes de disparo feitos apresentaram resultados positivos quando eram adicionados apenas 2% em peso de marcador à munição. Neste artigo há a comparação entre a utilização de um marcador MOF e do marcador de aluminato, nela é possível verificar que o marcador de aluminato possui resultados competitivos ao metal-orgânico, ficando atrás apenas na intensidade de luminescência. Questões referentes a taxa de falha de tiro, 0% para 2% m peso e 100% de falha para 5% de marcador e peso, e diminuição da velocidade média da bala, com 276 m/s, foram tendências verificadas em ambos os marcadores, sendo levado a conclusão de estes fatores estão relacionados com a massa total ou com a questão da proporção entre as substâncias da pólvora e o marcador. Entende-se que com a produção em larga escala, este problema seria sanado.

Já o artigo de MAURICIO et al. (2017) trata de marcadores voltados para explosivos de óleo combustível, porém devido ao fato de que esses explosivos precisam das mesmas características que os propelentes em relação aos marcadores, foram utilizados marcadores MOFs e de $ZnAl_2O_4$ dopados com íons terras raras. Da mesma forma que no artigo de WEBER et al. (2014), há a comparação entre o desempenho dos dois marcadores fotoluminescentes pós-explosão para marcação e detecção de resíduos explosivos. Sintetizado pelo método cerâmico e posteriormente tratado para aumentar sua cristalinidade o marcador de aluminado apresentou bons resultados na caracterização do material, porém novamente ficou abaixo do MOF no quesito de identificação visual, não sendo 100% eficiente.

Comumente é possível identificar nos três artigos que o marcador inorgânico dopado com íons terras raras apresenta os pré-requisitos necessários para ser incorporado as munições, pois ele possui a estabilidade térmica, resistindo a altas temperaturas e permanecendo quimicamente estável por longos períodos de tempo, a inércia química, não reagindo com a pólvora, o primer ou as partes metálicas internas de uma arma, além de possuir a luminescência detectável, porém ao ser comparado com os marcadores MOFs ficaram em desvantagem neste último quesito, onde o marcador orgânico tem uma luminescência mais intensa.

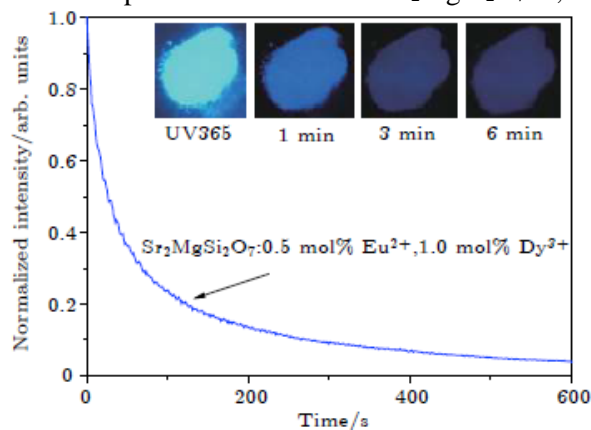
4.3 MATERIAL LUMINESCENTE INORGÂNICO CANDIDATO À MARCADOR

Nos três artigos escolhidos é possível discutir a síntese do dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons terras raras ($Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}, Dy^{3+}$), cada um apresentando um método de síntese. Esses artigos permitem entender quais as características que são interessantes do ponto de vista forense, para usá-lo como um marcador luminescente para GSR.

No artigo de PAN et al. (2008), o material luminescente de silicato é comparado a materiais luminescentes de sulfeto e fósforos aluminatos, visto que possuem pontos como resistência a água,

variedade de cor, estabilidade física, fácil preparo e baixo custo, que são superiores aos demais, sendo assim mais atraentes para ser sintetizado e aplicado utilizando a sua pós-luminescência. A síntese feita a partir do método de co-precipitação permitiu verificar que a larga banda de excitação encontrada no material (de 210 nm à 420 nm da luz visível) atribui a eficácia da luminescência, onde o material absorve completamente a energia de luz natural. O decaimento da pós luminescência do material pelo método de co-precipitação indica que a síntese tem um importante papel na duração desta luminescência, sendo que este método apresentou melhores características de brilho residual, agregando mais tempo de pós luminescência. A curva de decaimento (Figura 6) permite compreender de que forma a luminescência do material se comporta ao longo do tempo.

Figura 6 - Curva de decaimento de pós-luminescência de $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: 0,5 \text{ mol\% Eu}^{2+}, 1,0 \text{ mol\% Dy}^{3+}$.



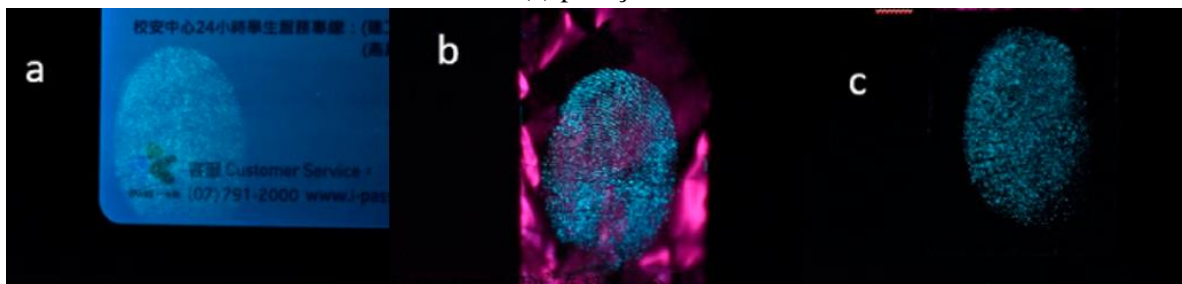
FONTE: (LIU et al., 2019).

Já no artigo de SAHU et al. (2015) ocorre o estudo da síntese do $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ e do $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ pelo método cerâmico, comparando as estruturas destes materiais, seus picos de emissão e suas propriedades de pós-luminescência. No estudo não se encontrou impurezas nas composições de ambos os fósforos durante a suas caracterizações. Os espectros do material luminescente do dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons de európio e de disprósio emissão variaram de 400-650 nm, porém os picos de emissão ocorreram em 465 nm, que emitem na cor azul. Devido ao fato de que os íons de disprósio criam *trappings* mais profundos do que os íons de európio o tempo de persistência deste material é prolongado, pois nos silicatos os íons Dy^{3+} atuam como *trappings* ou como centros luminescentes. Além disso o artigo traz testes de velocidade de impacto, os quais indicam que a intensidade da luminescência aumenta conforme a intensidade do impacto, sendo assim este fosforo pode ser utilizado como sensor para detectar tensão em um objeto.

O artigo de BONTURIM et al. (2018) compara os métodos de obtenção do $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, como o método de Pechini, o método de complexação e o método de condensação, a fim de verificar qual a influência de cada um sobre a eficiência deste material. A estabilidade térmica do material foi avaliada de acordo com a perda de peso em função da temperatura, e ela foi comprovada na síntese pelo método Pechini, visto que não houve nenhum evento de perda de peso em massa para

temperaturas mais altas. Já para o método de complexação houve decomposição térmica entre 400 e 600°C, e no caso do método de condensação após 700°C começa uma etapa de perda de peso devido a decomposição dos nitratos. Os métodos de síntese por via úmida permitem que seja projetado as características desejáveis a respeito do tamanho das partículas e da morfologia delas no material. A luminescência persistente deste material se mostrou considerável, sendo visível mesmo após 2 horas de cessar a fonte de irradiação.

Figura 7 – Exemplo do material $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sob luz UV, (a) cartão de plástico, (b) folha de alumínio, (c) pedaço de vidro.



FONTE: (YANG et al., 2021).

Cada um dos artigos selecionados traz importantes informações a respeito do dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons de európio e disprósio. A coloração azul visualizada com a lâmpada UV (Figura 7) e o seu tempo de pós-luminescência são diferenciais frente a outros materiais luminescentes encontrados na literatura, e o método de síntese escolhido por cada um pode impactar nas características morfológicas finais deste mesmo material.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises e comparações dos materiais luminescentes utilizados como marcadores de resíduo de tiro permitem entender que tanto a matriz com estrutura metal-orgânica quanto a matriz com estrutura inorgânica possuem a estabilidade térmica para resistir a altas temperaturas e permanecer quimicamente estável e possuem a inércia química para não reagir com as partes internas da arma. Entretanto, ao verificar o ponto de destaque que é a luminescência destes materiais, as estruturas MOF apresentam resultados superiores a estrutura de aluminato estudada.

O material de dissilicato de estrôncio e magnésio dopado com íons terras raras torna-se um forte candidato para competir com os MOFs como um marcador luminescente, pois atende as características necessárias que este tipo de material exige, além de apresentar dois pontos como diferencial que podem ser explorados. Apesar de não ser abordado o tempo que o material permanece luminescente após sua análise em laboratório, o fenômeno de pós-luminescência é o primeiro diferencial que é abordado de forma clara. Este fenômeno é de grande importância na rotina forense, pois para análises no local do crime, a pós luminescência pode durar acima de 2 horas, de acordo com os testes apresentados. Outro ponto é a alta luminescência, que para os aluminatos foi uma

desvantagem frente aos MOFs, já no dissilicato é visto como um dos principais fatores positivos, em que o material emite na cor azul e é de fácil identificação visual.

Desta forma é possível compreender quais os fatores importantes para o desenvolvimento de um marcador luminescente de resíduo de tiro e para seu uso na rotina forense. Os parâmetros apresentados no material proposto, a base de dissilicato, possibilitam que ele seja inserido como um candidato à marcador luminescente com persistência, através de testes físicos que simulam os padrões de tiro e de visualização dos GSR, visando incluir os diferentes atributos deste material como uma possibilidade de inovação no mercado de marcadores já existentes.

REFERÊNCIAS

BARRERA, M. D. M.; TONON, G. Fundamentos Teóricos. **Calidad de vida y niñez: Perspectiva desde la investigación cualitativa**, p. 45–67, 2018.

BONTURIM, E. et al. Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 705–715, 2018.

CARNEIRO, C. R. et al. Application of luminescent markers to ammunition encoding in forensic routine using a Video Spectral Comparator (VSC). **Microchemical Journal**, v. 159, n. June, p. 105362, 2020.

DESTEFANI, C. A. et al. Europium-organic complex as luminescent marker for the visual identification of gunshot residue and characterization by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 216–224, 2014.

DESTEFANI, C. A. et al. Evaluation of acute toxicity of europium-organic complex applied as a luminescent marker for the visual identification of gunshot residue. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 195–200, 2016.

GOUDSMITS, E.; SHARPLES, G. P.; BIRKETT, J. W. Recent trends in organic gunshot residue analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 74, p. 46–57, 2015.

HARSHEY, A.; DAS, T.; SRIVASTAVA, A. Analytical contributions of lanthanide based metal-organic frame works as luminescent markers: Recent trends in gunshot residue analysis. **Microchemical Journal**, v. 154, n. January, p. 104597, 2020.

JUNIOR, M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS BASEADAS EM NaYF₄ E ZnGa₂O₄: PROPRIEDADES UPCONVERSION, DOWNCONVERSION E LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE**. [s.l: s.n.].

JUNIOR, M. D. E. C. Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados. 2015.

LIU, S. Y. et al. Synthesis and long afterglow characteristics of Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ by experimental optimization design. **Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica**, v. 68, n. 5, 2019.

LUCENA, M. A. M. et al. ZnAl₂O₄-based luminescent marker for gunshot residue identification and ammunition traceability. **Analytical Methods**, v. 5, n. 3, p. 705–709, 2013.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Quimica Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

- MAURICIO, F. G. M. et al. Identification of ANFO: Use of luminescent taggants in post-blast residues. **Forensic Science International**, v. 275, p. 8–13, 2017.
- MELO LUCENA, M. A. et al. Synthesis of [Dy(DPA)(HDP)] and its potential as gunshot residue marker. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 697–700, 2016.
- NERY, A. L. P.; FERNANDEZ, C. Fluorescência e Estrutura Atômica: Experimentos Simples para Abordar o Tema. **Química Nova na Escola**, v. 19, 2004.
- NTA, E. S.; AMMUNITION, N. O. N. T. N° 61 – p. 1–4, 2013.
- PAN, W. et al. Enhanced luminescent properties of long-persistent Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor prepared by the co-precipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 12, p. 1975–1979, 2008.
- PAULO, S. Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células solares Estudo de vidros de telureto dopados com íons de terras raras e nanopartículas de prata aplicados como cobertura em células. 2019.
- ROSAS, M. **CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA EM PÓS DE ALUMINA DOPADA COM ÉRBITO E CODOPADA COM ÉRBITO – ITÉRBITO**. [s.l: s.n.].
- SAHU, I. P. et al. Luminescence properties of Eu²⁺, Dy³⁺-doped Sr₂MgSi₂O₇, and Ca₂MgSi₂O₇ phosphors by solid-state reaction method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 9, p. 6649–6664, 2015.
- SERWY, I. B. et al. [Ln₂(BDC)₃(H₂O)₄]_n: A low cost alternative for GSR luminescent marking. **Journal of Luminescence**, v. 200, n. October 2017, p. 24–29, 2018.
- SILVA, G. S. et al. Oficina temática: uma proposta metodológica para o ensino do modelo atômico de Bohr. **Ciência & Educação (Bauru)**, v. 20, n. 2, p. 481–495, 2014.
- SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS E MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTER E INTRAMOLECULAR. v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.
- VAN DEN EECKHOUT, K.; SMET, P. F.; POELMAN, D. Persistent luminescence in Eu²⁺-doped compounds: A review. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2536–2566, 2010.
- WEBER, I. T. et al. High photoluminescent metal - Organic frameworks as optical markers for the identification of gunshot residues. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4720–4723, 2011.
- WEBER, I. T. et al. Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 3083–3087, 2012.
- WEBER, I. T. et al. Use of luminescent gunshot residues markers in forensic context. **Forensic Science International**, v. 244, n. September, p. 276–284, 2014.
- WOIDASKY, J. et al. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 161, n. March, 2020.
- YANG, S. H. et al. Photoelectric properties of Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺ phosphors produced by co-precipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 231, n. 415, p. 117787, 2021.