

Uso de TiO_2 Dopado com Íons Terras-raras para Revelar Impressão Digital Latente

Yasmim R. C. P. Bernardes, Cristiano M. Barrado
& Alberthmeiry T. de Figueiredo

TiO_2 dopado com íons terras-raras pode ser utilizado para auxiliar a investigação criminal fornecendo evidências para decifrar a autoria de crimes. Esses pós possuem a capacidade de revelar impressões digitais latentes que compõem uma cena de crime. Nesse trabalho foram sintetizados o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ para serem utilizados como pós reveladores de impressão digital latente. Para isso, esses pós foram obtidos pelo método sol-gel, caracterizados estruturalmente e tiveram sua propriedade fotoluminescente confirmada. Como os pós apresentam emissão fotoluminescente visível a olho nu, eles apresentam vantagens quando comparado aos pós reveladores utilizados comumente.

Palavras-chave: *impressão digital latente; luminescência; TiO_2 ; terras-raras.*

Rare earth doping TiO_2 is used to assist criminal investigations by providing evidence to decipher the authorship of crimes. These powders have the ability to reveal latent fingerprints that are part a crime scene. In this work, $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ and $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ were synthesized in order to they be used as latent fingerprint developer powders. The sol-gel method was used to synthesized the materials. They were characterized by XRD and photoluminescence (PL) measurements. The luminescence emission process was found to be so efficient that light emission was easily visible to the naked eye. So, these materials have advantages when compared to commonly used developer powders.

Keywords: *latent fingerprints; luminescence; TiO_2 ; rare earth.*

Introdução

A titânia (TiO_2) é um material químico estável. Na literatura há uma grande variedade de estudos sobre síntese, caracterização e propriedade fotocatalítica do TiO_2 nanocristalino. Além do interesse científico e tecnológico pelo TiO_2 , este óxido também apresenta uma grande aplicação industrial, pois é usado no ramo de tintas e revestimentos, plásticos, borrachas e outros^{2,4}.

A titânia pode ser encontrada em três estruturas cristalinas diferentes: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). O tamanho de partícula, a cristalinidade e a morfologia da titânia influenciam suas propriedades finais. Em temperaturas baixas ($\approx 450^\circ\text{C}$) as nanopartículas tendem a cristalizarem-se na forma tetragonal (anatase), já aquelas formadas com tamanho acima de 10nm cristalizam-se na forma ortorrômbica (brookita) e são formadas em temperaturas altas ($> 1000^\circ\text{C}$). Essas duas estruturas são metaestáveis e com o aumento da temperatura transformam-se em (rutilo) por ser uma estrutura termodinamicamente estável. As estruturas mais comuns são a anatase e o rutilo, sendo que tanto na anatase quanto no rutilo elas podem ser descritas como um átomo de titânio (Ti^{4+}) cercado por seis átomos de oxigênio (O^{2-}) em conformações octaédricas. As estruturas dos dois cristais distinguem-se pelas distorções dos seus octaedros, de forma que a simetria local no sítio do titânio é D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para a anatase¹⁴.

As impressões digitais são uma importante ferramenta na investigação criminal. Ao se comparar as marcas deixadas por dedos de diferentes indivíduos é possível observar diferentes padrões que podem ser utilizados para distinguir o responsável pelos resíduos deixados, contribuindo para identificar a autoria de um crime. A maioria das impressões digitais nem sempre podem ser observadas a olho nu, sendo necessário utilizar uma substância química para agir como revelador. As impressões que necessitam ser reveladas são denominadas de impressões digitais latentes. Embora revelar impressão digital seja ordinário, podendo ser feito por vapor de iodo em qualquer laboratório simples de

química, obter impressão digitais em uma cena de crime não é uma tarefa simples^{1,10}.

Uma classe de pós reveladores que vem ganhando destaque na literatura são os materiais luminescentes. Utilizando-se esses materiais é possível obter impressões digitais de qualidade, com uma vantagem única de poder observar impressões digitais latentes em locais sem luz ambiente¹. Este trabalho tem como objetivo utilizar TiO_2 dopado com íons terras-raras para revelar impressão digital latente. Para tanto será discutido a síntese e a caracterização de TiO_2 dopado com európio ou térbio. Esses materiais serão avaliados quanto a sua capacidade de revelar impressão digital latente em superfície de alumínio, uma superfície comum no cotidiano.

Metodologia

Dióxido de titânio dopado com íons terras-raras Eu^{3+} ou Tb^{3+} e na presença de 2,2'-bipiridima (bpy) foram preparados pelo método sol-gel⁸. Para isso, uma solução etanólica de 2,2'-bipiridima foi preparada. A esta solução foi adicionado uma solução de íons európio(III) preparada pela dissolução de Eu_2O_3 na menor quantidade de ácido nítrico. Tetraisopropóxido de titânio(IV) foi adicionado e o pH da solução foi ajustado para 2 utilizando HNO_3 para promover as reações de hidrólise e condensação do tetraisopropóxido de titânio(IV). Um gel transparente foi obtido após o ajuste de pH e todas as amostras foram secas à temperatura ambiente. Após a secagem é obtido o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ que é macerado e armazenado. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção do $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$, sendo para isso utilizado o Tb_2O_3 em substituição ao Eu_2O_3 .

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para caracterização da fase cristalina. Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, com 2θ variando de 20° a 60° , utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram indexados e comparados com ficha cristalográfica ICDD – n° 003-0864. A medida de emissão fotoluminescente (FL) foi realizada em um único comprimento de onda, sendo este de 350,7 nm. Ele foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída

do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Em uma superfície de alumínio foi depositada uma impressão digital do dedo polegar de um indivíduo sem higienização da mão. As impressões latentes foram reveladas imediatamente através da deposição dos materiais peneirados sobre a superfície de alumínio. As impressões digitais reveladas pelos materiais que apresentaram maior intensidade de emissão luminescente foram submetidas à aplicação de uma luz que emite radiação no UV com comprimento de onda de 254nm. As fotografias foram obtidas com auxílio de uma câmera iSight de 8MP disponível em um smartphone.

Resultados e Discussão

As variações de titânia obtidas apresentam um padrão de difração característico de TiO_2 na fase anatase^{3,11}. Essa fase é caracterizada pela presença do pico de difração 100% em $2\theta = 25,3^\circ$, o que correspondem ao plano cristalográfico (101). A ausência de um pico de difração em $27,7^\circ$ confirma a ausência da fase cristalina rutilo. A Figura 1 ilustra os difratogramas do $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e do $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Todos os picos observados podem ser indexados segundo o padrão de difração da ficha cristalográfica ICDD n° 01-089-4921. Não há presença de picos de difração correspondente à fase deletéria ou aos precursores utilizados. Assim, pode-se obter os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e do $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ à temperatura ambiente, sem necessidade de tratamento térmico adicional.

A capacidade de emitir fótons de luz na região do visível quando excitado na região do ultravioleta foi investigada. Os íons terras-raras são conhecidos por apresentarem essa propriedade. A Figura 2 ilustra os espectros de emissão

fotoluminescente apresentados pelo $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e pelo $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ quando excitados a 350,7nm.

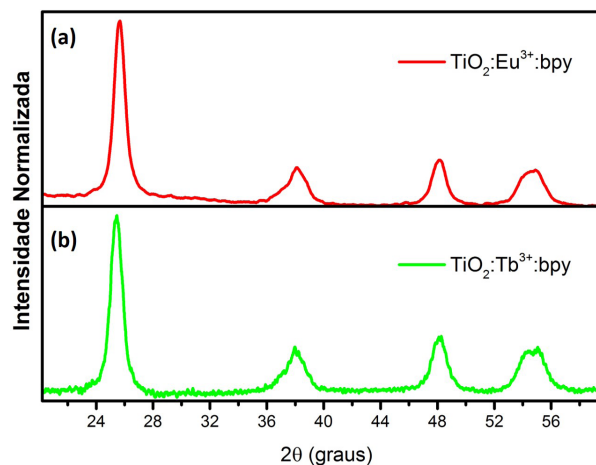


Figura 1. Difratogramas de raios X do (a) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e do (b) $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$.

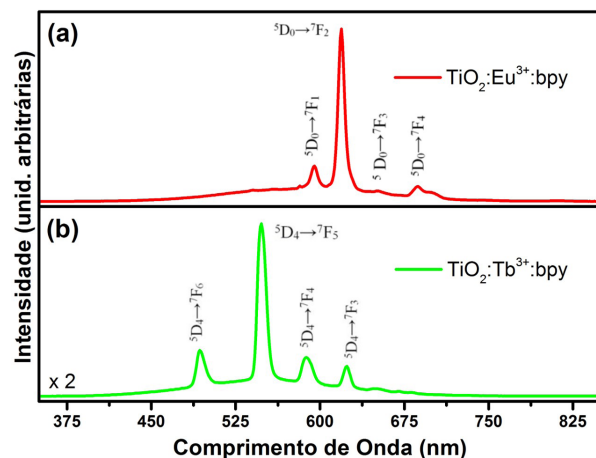


Figura 2. Espectros de emissão FL obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$ para: (a) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e (b) $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$.

No espectro apresentado na Figura 2a três picos mais intensos podem ser observados, sendo esses atribuídos às seguintes transições intrínsecas ao íon Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (596 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (703 nm); além desses, um outro pico mais fraco que está associado à transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (538nm) também foi observado. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$,

em 615 nm, é a transição mais provável para materiais luminescentes contendo Eu^{3+} , e é extremamente sensível às ligações químicas ao redor do íon metálico. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aumenta à medida que a simetria do Eu^{3+} diminui^{9,15,16}. Os espectros de emissão fotoluminescente dos materiais contendo o íon Tb^{3+} apresentam quatro picos, que são característicos das transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (490nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (545nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (585nm) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (620nm), sendo a emissão fotoluminescente principal observada em 545nm, a ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ^{7,13}.

Embora ambos os materiais apresentem emissão fotoluminescente na região do visível, o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ apresenta uma emissão mais intensa do que a apresentada pelo $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Para que esses materiais sejam utilizados como pós reveladores luminescente é necessário que eles apresentem não só emissão luminescente, mas que essa possa ser vista a olho nu. A Figura 3 apresenta as imagens obtidas aplicando $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ em uma superfície de alumínio contendo uma impressão digital latente. Ambos os pós foram eficientes para revelar a impressão digital e, com isso, possibilitar que essa imagem seja utilizada para identificar um indivíduo em uma cena de crime.

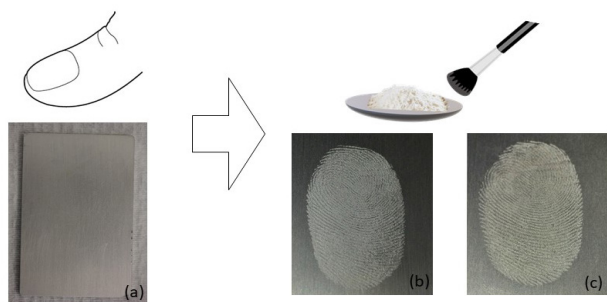


Figura 3. Imagens obtidas das impressões digitais latentes: (a) sem aplicação de material revelador e com aplicação de (b) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e (c) $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{bpy}$

Os materiais apenas aderiram nos locais onde há resíduos que levam a formação da impressão digital a ser revelada⁶. No entanto, esse não é o diferencial dos materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Revelar impressão digital latente é possível com uma diversidade de pós, podendo

esses pós apresentarem vantagens e desvantagens em função de sua natureza física e química¹². O diferencial dos pós $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ é o fato destes materiais apresentarem emissão fotoluminescente na região do visível suficientemente alta para que sejam observadas a olho nu. A Figura 4 exibe as imagens obtidas quando luz de comprimento de onda na região do ultravioleta (254 nm) é utilizada para excitar os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e $\text{TiO}_2:\text{Er}^{3+}:\text{bpy}$.

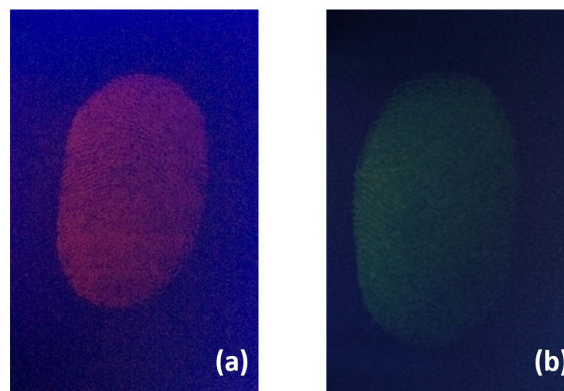


Figura 4. Imagens obtidas com aplicação de luz UV nas superfícies de alumínio contendo as impressões digitais reveladas com: (a) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e (b) $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$

Esses pós são capazes de absorver energia com comprimento de onda na região do UV e, através dos processos de recombinação interna, emitirem luz visível com intensidade suficiente para ser observada a olho nu. O $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$, pela presença do íon európio(III), emite luz visível na região do vermelho. Já o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ emite luz na região do verde, devido à presença do íon térbio(III). Em uma cena de crime que não haja luz natural é importante contar com o auxílio de um material que facilmente identifique os locais onde foram deixadas impressões digitais.

Conclusão

Foram sintetizados os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$. Esses materiais foram obtidos pelo método sol-gel com as fases cristalinas já sendo obtidas à temperatura ambiente, sem necessidade de tratamentos

térmicos adicionais. Os materiais obtidos apresentaram emissão fotoluminescente na região do visível, com espectro de emissão característico do íon terra-rara utilizado como dopante em cada material.

Os materiais $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ foram utilizados como pós reveladores para impressão digital latente. Os pós mostraram-se eficientes para aderir somente no local onde os resíduos das impressões digitais estavam, revelando claramente o formato da impressão digital na superfície. Esses pós mostraram uma vantagem adicional com relação aos pós químicos utilizados comumente para revelar impressão digital, pois estes pós apresentam emissão fotoluminescente possível de ser detectada a olho nu. Com essa vantagem adicional, o $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}:\text{bpy}$ e o $\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}:\text{bpy}$ mostram-se promissores para serem utilizados para esse fim.

Referências

1. Amin, M.-H. (410 de 2018). Metal oxide nanoparticles for latent fingerprint visualization and analysis of small drug molecules using surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, p. 4815.
2. Daghrir, R. D. (52 de 2013). Modified TiO2 For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 3581.
3. Futera, Z. E. (121 de 2017). Exploring Rutile (110) and Anatase (101) TiO2 Water Interfaces by Reactive Force-Field Simulations. *J. Phys. Chem. C*, p. 6701.
4. Haider, A. J.-H. (157 de 2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Ener. Procedia*, p. 17.
5. Hazarika, P., & Russell, D. A. (51 de 2012). Advances in Fingerprint Analysis. *Angew. Chem.*, p. 3524.
6. Huynh, C. H. (82 de 2016). Trends in fingerprint analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.*, p. 328.
7. Kumar, P. Y. (142 de 2018). Influence of Li co-doping on structural property of sol-gel derived terbium doped zinc oxide nanoparticles. *Mater. Charact.*, p. 593.
8. Li, S. Y. (252 de 2019). Synthesis and photocatalytic activity of transition metal and rare earth element co-doped TiO2 nano particles. *Mater. Lett.*, p. 123.
9. Liu, H. Y. (13 de 2013). Photoluminescence Properties of Europium Ions Doped TiO2 Nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotech.*, p. 5119.
10. Menzel, E. S. (55 de 2005). Functionalized Europium Oxide Nanoparticles for Fingerprint Detection: A Preliminary Study. *J. Forens. Identif.*, p. 189.
11. Palotti, D. P. (121 de 2017). Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO2. *J. Phys. Chem. C*, p. 9011.
12. Prasad, V. L. (65 de 2019). Role of Nanomaterials for Forensic Investigation and Latent Fingerprinting—A Review. *J. Forens. Sci.*, p. 26.
13. Rudenko M.V., R. T. (2017). Synthesis and Photoluminescence of Strontium Titanate Xerogels Doped with Terbium, Ytterbium and Europium. *Quantum Nano-Photonics*, p. 435.
14. Vijayalakshmi, R. R. (4 de 2012). Synthesis and characterization of nano-TiO2 via different methods. *Appl. Sci. Res.*, p. 1183.
15. Xu, Z. Y. (40 de 2005). Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO2 nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, p. 1539.
16. Zikriya, M. R. (107 de 2020). Optical absorption intensity analysis using Judd-Ofelt theory and photoluminescence investigation for red-emitting Eu3+: TiO2 nanoparticles. *Solid. State. Sci.*, p. 106371.

Yasmim R. C. P. Bernardes^{*1,2},
Cristiano M. Barrado^{1,2} &
Alberthmeiry T. de Figueiredo^{1,2}

¹Instituto de Química – Universidade Federal de Catalão, 75.704-020, Catalão – GO

²PPGCET – Unidade Federal de Goiás, 75.704-020, Catalão – GO

*E-mail: yasmim.caixeta@hotmail.com

