

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO MATERIAL HÍBRIDO $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ PREPARADO PELO PROCESSO SOL-GEL PARA DETECÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

Luiz F. S. Andrade^{1*}; Filipe A. Jesus²; Victor. H. V. Sarmiento^{1,3}

1 Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe

2 Coordenação do Bacharelado em Química Industrial, Instituto Federal de Alagoas, Penedo, Al

3 Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Campus de Itabaiana

Palavras-Chave: Impressões digitais; Európio; Luminescência.

Introdução

Os materiais híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila) ($\text{SiO}_2\text{-PMMA}$) tem recebido uma atenção especial devido às suas características estruturais, térmicas, ópticas, dielétricas e mecânicas (La Cruz, De *et al.*, 2018; Santana *et al.*, 2020). Esses materiais consistem em uma fase inorgânica formada por estruturas de SiO_2 (siloxano) e uma fase orgânica composta por polímeros ou grupos orgânicos derivados de monômeros de metacrilato de metila (MMA). Estes materiais podem ser desenvolvidos pelo método sol-gel e amplamente aplicados em diversas áreas científicas. Quando dopados com íons európio ($\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$) apresentam propriedades luminescentes com forte emissão devido ao conhecido processo de transferência de energia intramolecular do ligante para o lantanídeo (Mara *et al.*, 2021). Devido a essas propriedades, esses híbridos não são amplamente aplicados apenas em diversas áreas científicas, mas também se destacam em setores voltados ao desenvolvimento de soluções para a revelação de Impressões Digitais Latentes (IDLs).

Neste contexto, o uso desses materiais no tratamento e revelação de impressões digitais latentes tem sido um campo de crescente interesse. A identificação de indivíduos por impressões digitais consiste em uma das técnicas mais poderosas, dentre todos os métodos de reconhecimento biométrico humano. Todas as pessoas possuem impressões digitais únicas e imutáveis. Entretanto, os métodos de identificação por impressões digitais latentes necessitam cada vez mais de melhorias em tornar visíveis de forma seletiva as impressões digitais otimizando a identificação inequívoca de indivíduos. Visto que impressões digitais latentes não são visíveis a olho nu, isto é, consistem apenas substancialmente de secreções naturais da pele humana, o que em geral requer tratamentos físicos ou químicos para que as tornem visíveis (Lavanya *et al.*, 2022; Moreno *et al.*, 2021; Naveen Kumar *et al.*, 2022; Pavitra *et al.*, 2020).

Assim, materiais híbridos, especialmente aqueles com propriedades luminescentes, são ideais para ao desenvolvimento de pós reveladores de IDLs. Eles oferecem vantagens significativas, como tamanho de partícula reduzido, ampla área superficial, alta intensidade luminescente e estabilidade óptica, o que permite o desenvolvimento de pós para revelar impressões digitais latentes de forma mais eficaz e precisa (Naveen Kumar *et al.*, 2022; Pavitra *et al.*, 2020). Assim, a combinação das propriedades químicas, magnéticas e luminescentes desses materiais com suas características físicas torna-os altamente promissores para o aprimoramento das técnicas de identificação por impressões digitais. O avanço nesse campo não apenas otimiza a detecção seletiva das impressões, mas também reforça o uso desses

materiais em uma variedade de setores, desde o desenvolvimento de sensores químicos até a segurança forense (La Cruz, De *et al.*, 2018; Marco Trejo-García *et al.*, [s.d.]).

Com objetivo de tornar essas técnicas de identificação de impressões digitais ainda mais eficazes, nanomateriais semicondutores podem ser utilizados para melhorar a capacidade de detecção, funcionando como um tratamento químico. Nesse sentido, o presente trabalho propõe a obtenção de um pó luminescente a partir do $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ preparado pelo processo sol gel, como potencial candidato para otimizar o processo de visualização das impressões digitais, possibilitando uma melhor sensibilidade e seletividade no método de identificação inequívoca de indivíduos.

Material e Métodos

Síntese do material híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$

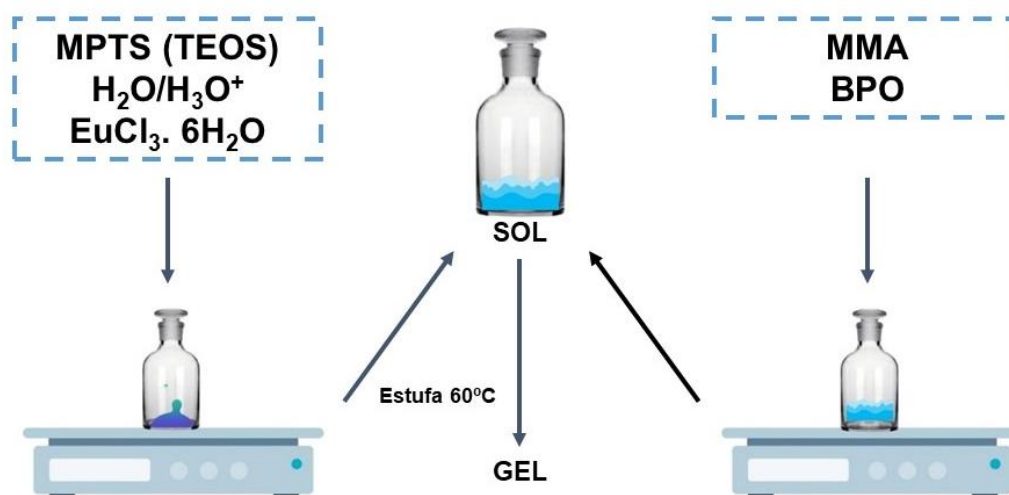
O material híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ foi preparado em duas etapas. Inicialmente, a fase inorgânica, em que um alcóxido de silício 3–metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) foi misturado com uma solução de Ácido Clorídrico (HCl) a pH 1, sob agitação contínua, seguida pela adição de cloreto de európio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em solução etanólica. A segunda etapa, consistiu na preparação da fase orgânica, sendo que o iniciador de polimerização peróxido de bezoíla (BPO) foi combinado com o monômero Metacrilato de Metila (MMA), e a mistura foi agitada até homogeneização.

As duas fases foram então misturadas, formando um sol híbrido transparente, e transferido para tubos de polipropileno e aquecido a 60 °C por 24 horas para formar um gel úmido. Após secagem à temperatura ambiente, o gel foi macerado e o pó resultante foi submetido a tratamento térmico a 200 °C por 3 horas. A Figura 1 apresenta o esquema geral do procedimento de síntese e as estruturas dos componentes envolvidos. Neste trabalho foram sintetizadas duas amostras nomeadas, respectivamente como TEOS0 e TEOS1 utilizando a metodologia supracitada. As condições de síntese e as quantidades são apresentadas na Tabela 1

Tabela 1: Especificidades e condições de síntese das amostras com diferentes conteúdos inorgânicos.

	MPTS (mmol)	TEOS (mmol)	MMA (mmol)	Eu^{3+} (mmol)	TT
TEOS0	8,4	0	67,2	0,09	200 °C / 3hs
TEOS1	8,4	8,4	67,2	0,10	200 °C / 3hs

Figura 1: Esquema genérico do procedimento de síntese dos materiais híbridos estudados.



Caracterização estrutural das amostras

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises por Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro IR Prestige 21 (Shimadzu) utilizando o método das pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). A mistura foi macerada com auxílio de um almofariz e o pistilo até a obtenção de um pó fino e homogêneo, que foi prensado para formação de uma pastilha fina. Os espectros foram obtidos nos modos de transmitância ou absorbância, com resolução de 8 cm^{-1} e registro de 16 varreduras da região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

As análises de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Fluorolog FL3-21 (Horiba), equipado com uma lâmpada de xenônio de 450 W, monocromadores de excitação e emissão, e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928. As medições foram feitas à temperatura ambiente, com correções nos espectros de excitação e emissão para a intensidade da lâmpada e resposta dos monocromadores.

Processo de revelação das impressões digitais latentes utilizando o pó obtido do Híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$

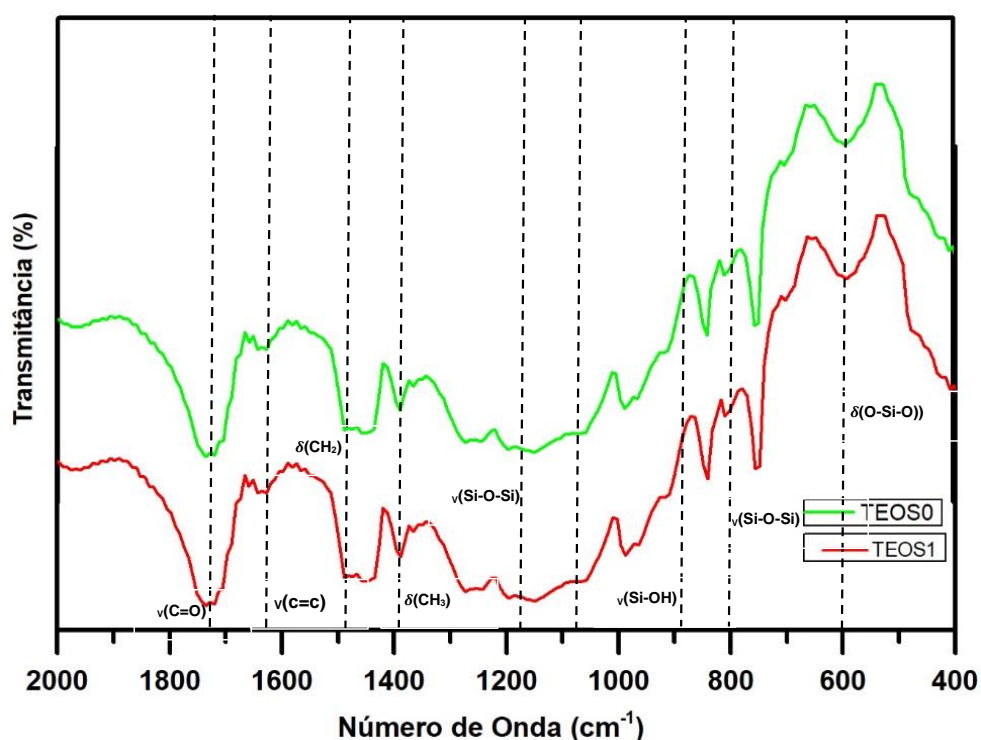
Inicialmente, foi realizado a higienização das mãos utilizando sabão e água na intenção de eliminar resíduos que possam prejudicar o processo de revelação das impressões digitais latentes. Posteriormente, a ponta da impressão digital foi pressionada na superfície de um objeto. Em seguida, o pó de $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ foi aplicado sobre a localização da impressão digital no objeto utilizando um pincel de cerdas macias com uma ação suave de escovar. As imagens das impressões digitais obtidas foram fotografadas usando uma câmera fotográfica sob uma lâmpada UV e também na luz visível.

Resultados e Discussão

Caracterização estrutural

A análise de FTIR foi realizada para obter informações sobre os grupos funcionais presentes nas amostras de TEOS0 e TEOS1. Os espectros obtidos das amostras são ilustrados na Figura 2.

Figura 2: Espectros de FTIR das amostras TEOS0 e TEOS1 apresentados no intervalo entre 2000 e 400 cm^{-1} . A região compreendida escolhida se deu por conta da presença dos principais grupos funcionais situado nesta região, permitindo uma melhor discussão qualitativa do material.



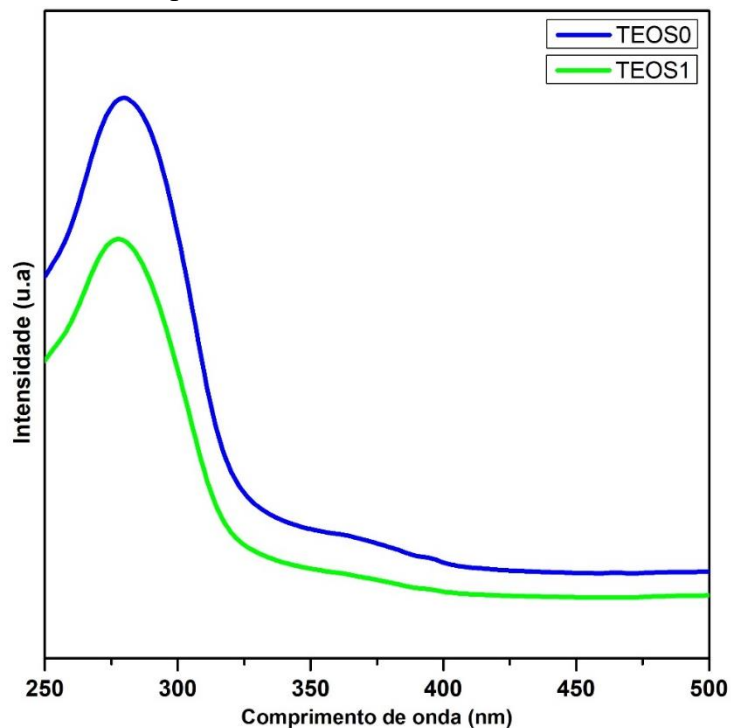
Em ambos os espectros, observa-se uma banda intensa em torno de 1730 cm^{-1} , associada ao estiramento das ligações C=O de carbonilas, e um conjunto de bandas entre 1230 e 950 cm^{-1} , relacionadas às estruturas de sílica da fase inorgânica (Augusto De Jesus *et al.*, 2018, 2019; Li, Li e Cui, 2017). A banda em aproximadamente 1637 cm^{-1} indica a presença de ligações C=C, sugerindo que as amostras não foram totalmente polimerizadas, pois a polimerização ocorre pela cisão da dupla ligação vinílica (C=C) ((Augusto De Jesus *et al.*, 2018, 2019). Bandas entre 1390 e 1490 cm^{-1} correspondem às vibrações C-H de grupos CH₂ e CH₃ alifáticos. A análise de FTIR confirma a presença de bandas das fases orgânica e inorgânica, evidenciando a formação do híbrido.

Propriedades Luminescentes

Nos espectros de excitação das amostras TEOS0 e TEOS1, apresentados na Figura 3, pode-se notar bandas de transferência de carga (BTC) largas, na região entre 250 e 300 nm, relacionadas a processos de transferência de carga que ocorrem em virtude da interação dos íons Eu^{3+} com a matriz do híbrido. Este comportamento, constitui um forte indício da ocorrência

de um aumento expressivo da interação estabelecida entre os íons Eu^{3+} e a matriz híbrida, o que naturalmente torna os processos de transferência de carga entre lantanídeos (Eu^{3+}) e ligantes mais eficientes.

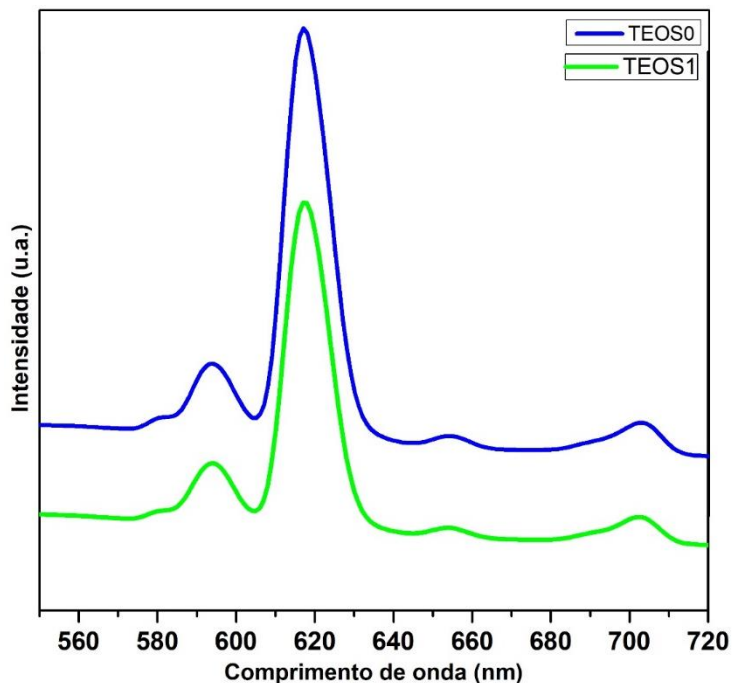
Figura 3: Espectros de Excitação das amostras TEOS0 e TEOS1, obtidos monitorando a transição hipersensível $0 \rightarrow 2$ e apresentados no intervalo entre 250 e 500 nm.



Para os espectros de emissão das duas amostras (TEOS0 e TEOS1), apresentados na Figura 4, observa-se a presença de bandas referentes a todas as transições entre os estados ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($0 \leq J \leq 4$), características dos íons Eu^{3+} em sítios sem centro de inversão. Além disso, foi observado a chamada transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($0 \rightarrow 0$) transição $0 \rightarrow 0$, localizada em aproximadamente 578 nm que se apresenta na forma de uma banda relativamente estreita, o que segundo a literatura de materiais vítreos amorfos dopados com íons Eu^{3+} indica que o dopante ocupa uma distribuição de sítios com simetrias similares entre si.

Por ser um material amorfo, sem cristalinidade, os íons Eu^{3+} não ocupam sítios equivalentes. Isso resulta em emissões de centros emissores com simetrias ligeiramente diferentes, causando um alargamento das bandas de transição, maior do que o normalmente observado em espectros de íons lantanídeos.

Figura 4: Espectros de Emissão das amostras TEOS0 e TEOS1 obtidos à temperatura ambiente a partir de excitação das amostras em 280nm e apresentados na região de comprimentos de onda entre 575 e 580 nm, em que se encontra a transição $0 \rightarrow 0$.

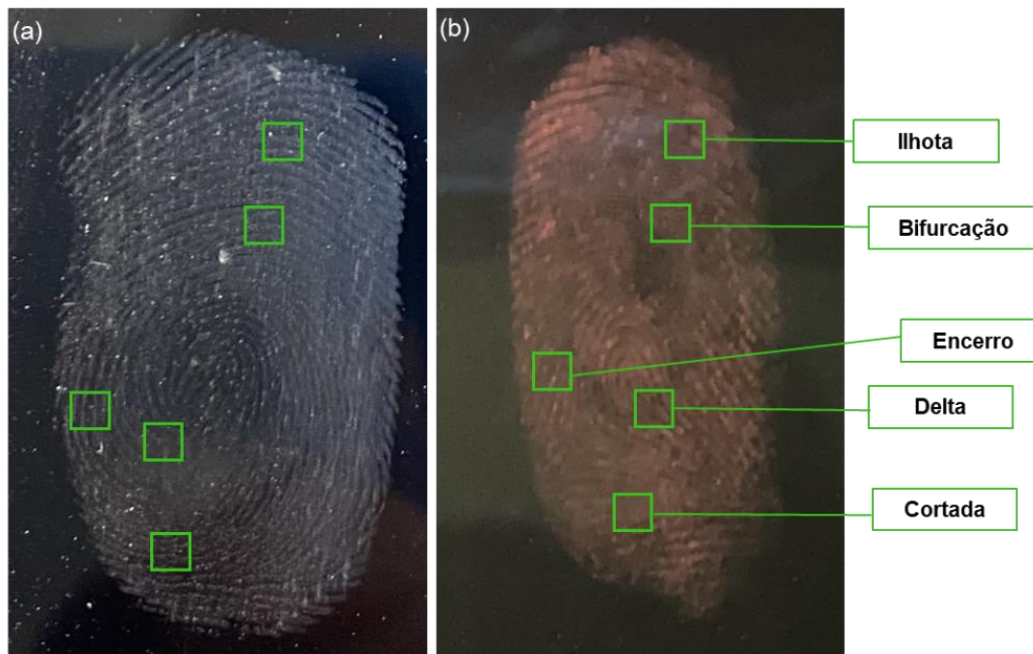


Visualização das impressões digitais latentes

O processo de coleta e visualização das Impressões Digitais Latentes (IDLs) foi estudado em diferentes superfícies não porosas reveladas. As IDLs foram reveladas em várias superfícies utilizando o método físico de pulverização de pó, que envolve algumas etapas simples, a saber: I- deposição das impressões digitais latentes na superfície de um objeto de escolha; II- aspersão da amostra sob as Impressões e III- Remoção cuidadosa do excesso de pó com auxílio de um pincel de serdas macias.

O material desenvolvido revelou significativamente as características das impressões digitais latentes, a saber: a ilha, bifurcação, encerro, delta e cortada da IDLs. Isso foi possível devido apresentar elementos determinantes em sua formulação, como grupos funcionais que interagem facilmente com os aminoácidos e componentes oleosos dos depósitos de sulcos da pele deixados na superfície, propiciando para uma melhor adesão do material sob as impressões. A Figura 5 apresenta as impressões digitais latentes reveladas como o pó a base de $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ sob luz visível (a) e luz UV (b) (Naveen Kumar *et al.*, 2022).

Figura 5: Imagem luminescente da impressão digital latente desenvolvida pelo pó a base de $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ em superfície de vidro sob luz visível (a) e luz UV de 254 nm (b).



Para avaliar a sensibilidade, a ampla aplicabilidade e o alto contraste do pó desenvolvido, foram realizados testes de revelação em várias superfícies não porosas. As impressões digitais latentes foram fotografadas sob luz do dia e luz UV em superfícies de vidro (lâmina de vidro transparente e placa de Petri) e plástico (CD e placa de Petri), conforme mostrado na Figura 5. As fotos sob luz UV de 254 nm revelam as impressões digitais em vermelho, visíveis a olho nu. (Jin *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2017).

As imagens ampliadas das impressões digitais latentes reveladas, apresentadas na Figura 5, mostram padrões típicos como bifurcação, encerro, forquilha, ilhota e cortada. Esses padrões, dispostos em ângulos obtusos ao redor do núcleo da impressão, fornecem detalhes característicos que confirmam uma revelação eficaz das impressões digitais. (Ghubish *et al.*, 2020; Sodhi e Kaur, 2001).

No geral, as características das impressões digitais luminescentes reveladas apresentaram alto contraste e baixa interferência de fundo sob uma luz UV de 254 nm, o que favorecem para a observação e análise efetiva dos detalhes dos padrões característicos das impressões digitais latentes e que podem ser observados tanto a olho nu, como através da incidência de uma luz UV. Isso mostra a ampla aplicabilidade do pó luminescente $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ para realização da identificação inequívoca do indivíduo em uma investigação criminal (Wang *et al.*, 2017).

Figura 6: Impressões digitais latentes reveladas pelo pó $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ em superfícies de vidro: lâmina de vidro transparente (a) placa de petri (b) à luz do dia, luz UV de 254 nm (b') e imagens ampliadas (b'') e (b''').

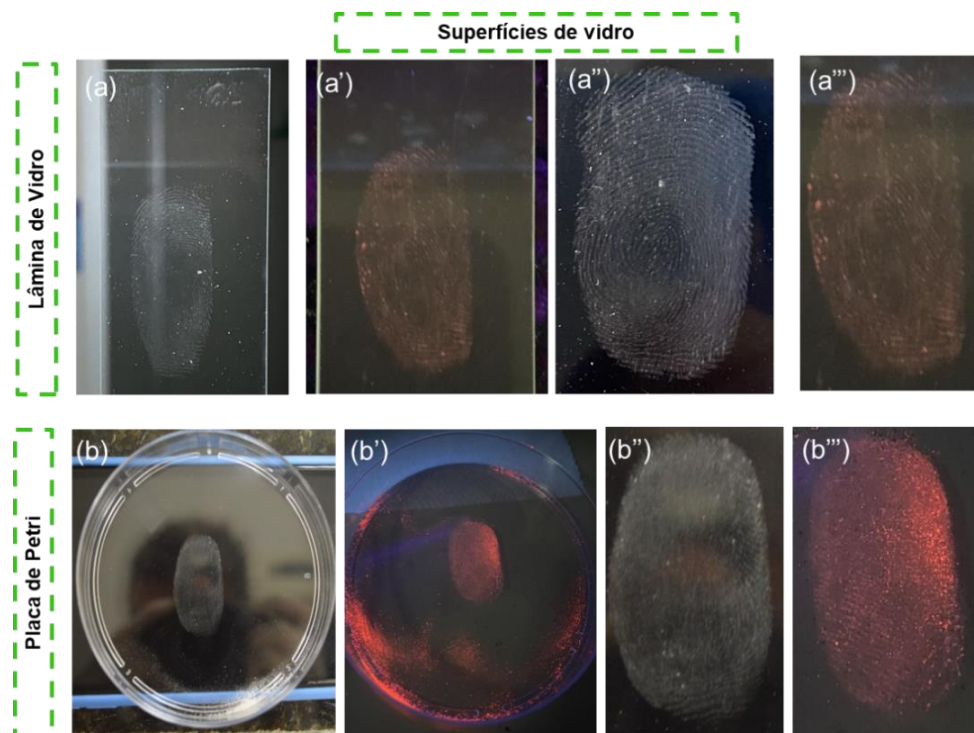
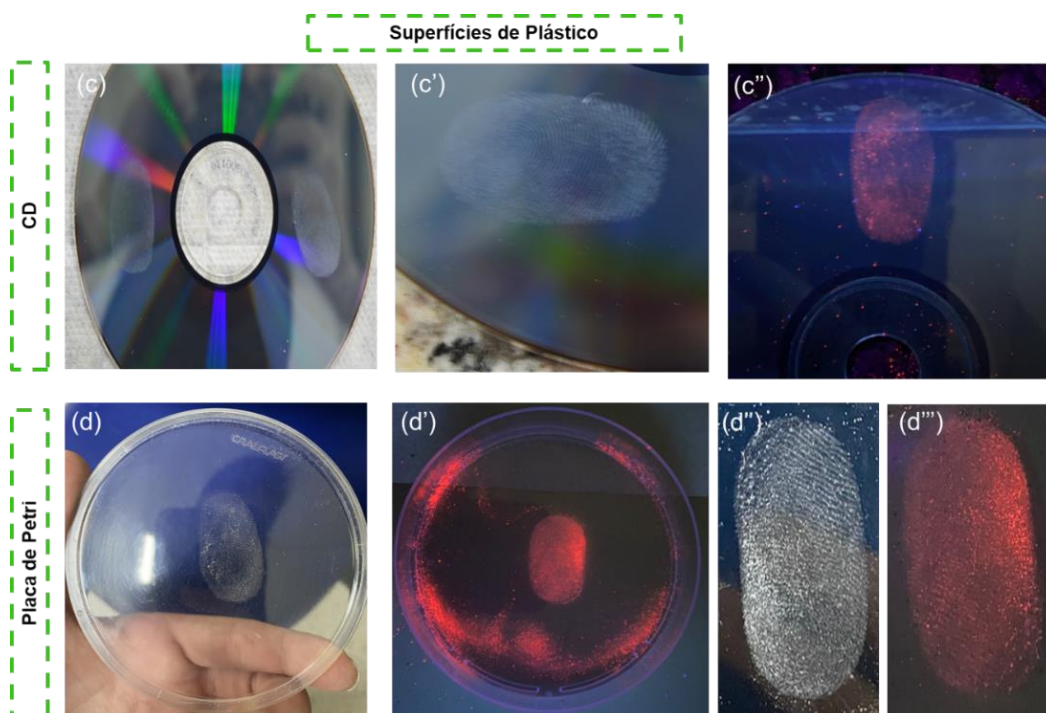


Figura 7: Impressões digitais latentes reveladas pelo pó $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ em superfícies de plástico: CD (c) e placa de petri (d) à luz do dia, luz UV de 254 nm e imagens ampliadas.



A Figura 6 e

Figura 7 a mostram claramente o padrão característico das impressões digitais com alto contraste, evidenciando que pó desenvolvido para revelação de impressões digitais latentes pode ser utilizado para detecção em diferentes superfícies porosas e não porosas. Os testes de revelação sob à luz do dia e na luz UV em vários substratos, mostrou que o pó pode ser utilizado como revelador de IDLs, conseguindo detectar em todas superfícies estudadas. As fotografias digitais das Impressões digitais latentes reveladas em superfícies de vidro: lâmina de vidro transparente, placa de Petri e em superfícies de plástico como CD e placa de Petri são apresentadas na Figuras 5 e 6. Essas figuras reforçam o argumento que o pó desenvolvido, trata-se de um material útil como agente de marcação de impressões digitais devido à sua forte fotoluminescência, as propriedades foto estáveis, a estabilidade, a uniformidade e a boa adesão tornando-se um material promissor para identificação de IDLs (Jin *et al.*, 2008; Naveen Kumar *et al.*, 2022).

Conclusões

O método de síntese sol-gel foi eficiente no desenvolvimento do material híbrido $\text{Eu}^{3+}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ utilizado como pó para revelação de impressões digitais latentes. O processo de aplicação evidenciou que o pó desenvolvido conseguiu revelar em todos os substratos testados, preservando os padrões das impressões digitais e possibilitando a identificação de suas características típicas. Isto aconteceu, pois, o material apresentou forte fotoluminescência, boa estabilidade, uniformidade, adesão e aspectos físicos, como: granulometria e densidade de qualidade, fatores fundamentais para formulação de pós reveladores de impressões digitais.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CLQM (Centro de Laboratórios de Química Multiusuários) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte às análises, CAPES, CNPq e a UFS.

Referências

AUGUSTO DE JESUS, F. *et al.* Fine tuning of polymer content for enhanced structure and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{siloxane-poly(methyl methacrylate)}$ hybrids to be applied in photonics The increasing demand for multifunctional materials for use in several. 2019.

AUGUSTO DE JESUS, F.; SANTANA, B. V.; JOSÉMAURÍCIO, J.; CAIUT, A.; HUGO, V.; SARMENTO, V. Local Coordination, Influence on Synthesis and Luminescent Features of Eu^{3+} Ions in $\text{SiO}_2\text{-Poly(methyl methacrylate)}$ Hybrid Materials. 2018.

GHUBISH, Z.; SAIF, M.; HAFEZ, H.; MAHMOUD, H.; KAMAL, R.; EL-KEMARY, M. Novel red photoluminescence sensor based on Europium ion doped calcium hydroxy stannate $\text{CaSn(OH)}_6:\text{Eu}^{3+}$ for latent fingerprint detection. **Journal of Molecular Structure**, v. 1207, p. 127840, 2020.

JIN, Y. J.; LUO, Y. J.; LI, G. P.; LI, J.; WANG, Y. F.; YANG, R. Q.; LU, W. T. Application of photoluminescent CdS/PAMAM nanocomposites in fingerprint detection. **Forensic Science International**, v. 179, n. 1, p. 34–38, 2008.

LA CRUZ, J. DE; PALOMINO MERINO, R.; TREJO-GARCÍA, P.; ESPINOSA, J. E.;

ACEVES TORRES, R.; MORENO-BARBOSA, E.; GERVACIO-ARCINIEGA, J. J.; SOTO, E. Luminescent properties of a hybrid SiO₂-PMMA matrix doped with terbium. 2018.

LAVANYA, D. R.; DARSHAN, G. P.; MALLESHAPPA, J.; PREMKUMAR, H. B.; SHARMA, S. C.; HARIPRASAD, S. A.; NAGABHUSHANA, H. One material, many possibilities via enrichment of luminescence in La₂Zr₂O₇:Tb³⁺ nanophosphors for forensic stimuli aided applications. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–19, 2022.

LI, F.; LI, H.; CUI, T. One-step synthesis of solid state luminescent carbon-based silica nanohybrids for imaging of latent fingerprints. **Optical Materials**, v. 73, p. 459–465, 2017.

MARA, D.; KACZMAREK, A. M.; ARTIZZU, F.; ABALYMOV, A.; SKIRTACH, A. G.; HECKE, K. VAN; DEUN, R. VAN. Luminescent PMMA Films and PMMA@SiO₂ Nanoparticles with Embedded Ln³⁺ Complexes for Highly Sensitive Optical Thermometers in the Physiological Temperature Range**. **Chemistry - A European Journal**, v. 27, n. 21, p. 6479–6488, 12 abr. 2021.

MARCO TREJO-GARCÍA, P.; PALOMINO-MERINO, R.; LA CRUZ, J. DE; EDUARDO ESPINOSA, J.; ACEVES, R.; MORENO-BARBOSA, E.; PORTILLO MORENO, O. micromachines Luminescent Properties of Eu³⁺-Doped Hybrid SiO₂-PMMA Material for Photonic Applications. [s.d.].

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

NAVEEN KUMAR, K.; DAGUPATI, R.; LIM, J.; CHOI, J. Bright red luminescence from Eu³⁺-activated noncytotoxic SnO₂ quantum dots for latent fingerprint detection. **Ceramics International**, v. 48, n. 12, p. 17738–17748, 2022.

PAVITRA, E.; RAJU, G. S. R.; PARK, J. Y.; HUSSAIN, S. K.; CHODANKAR, N. R.; RAO, G. M.; HAN, Y. K.; HUH, Y. S. An efficient far-red emitting Ba₂LaNbO₆:Mn⁴⁺ nanophosphor for forensic latent fingerprint detection and horticulture lighting applications. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9802–9809, 2020.

SANTANA, J. A.; KUNST, S. R.; OLIVEIRA, C. T.; BASTOS, A. A.; FERREIRA, M. G. S.; SARMENTO, V. H. V. PMMA-SiO₂ Organic-Inorganic Hybrid Coating Application to Ti-6Al-4V Alloy Prepared through the Sol-Gel Method. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 31, n. 2, p. 409–420, 2020.

SODHI, G. S.; KAUR, J. Powder method for detecting latent fingerprints: A review. **Forensic Science International**, v. 120, n. 3, p. 172–176, 2001.

WANG, M.; LI, M.; YU, A.; ZHU, Y.; YANG, M.; MAO, C. Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences. **Advanced Functional Materials**, v. 27, n. 14, 2017.