

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS BASEADOS EM DERIVADOS DE TERTIOFENO E 3,4-ETILENODIOXITIOFENO (EDOT) PARA DETERMINAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES.Cristiane V. Costa^{1*}, Wanessa M. G. Soares², Adriana S. Ribeiro³

1. Estudante de IC do Inst. de Química e Biotecnologia da UFAL
2. Doutoranda do Inst. de Química e Biotecnologia da UFAL
3. Prof. Dr. do Inst. de Química e Biotecnologia da UFAL / Orientadora

Resumo:

A impressão digital é uma das forma de identificar indivíduos. O objetivo deste trabalho é revelar impressões digitais latentes sobre superfícies metálicas a partir da eletrodeposição de um copolímero baseado em derivados de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e de 2,2':5',2''-tertiofeno (TT). As soluções dos monômeros EDOT e TT foram preparadas em meio aquoso contendo H₂SO₄ ou LiClO₄ como eletrólito. Foi observado contraste evidente entre o polímero depositado e a impressão digital devido às propriedades electrocromicas dos filmes de PEDOT e poli(EDOT-co-TT) em diferentes estados de oxidação do polímero.

Palavras-chave: Polímeros Condutores; Eletroquímica; Química Forense.

Apoio financeiro: CNPq, FAPEAL

Introdução:

As impressões digitais têm sido usadas como o maior meio de identificação de indivíduos em investigações criminais. As impressões digitais latentes são impressões provocadas pela transferência de produtos da transpiração corporal ou resíduos sebáceos presentes na pele humana sobre a superfície de um objeto, sendo estas as que apresentam visualização mais difícil uma vez que é necessário recorrer a métodos de revelação (BRUNI, 2012; PEIXOTO, 2010). O interesse no desenvolvimento de novas metodologias de revelação de impressões digitais se dá pelo fato de que uma mesma técnica de revelação pode não ser eficiente para todos os tipos de superfícies (papel, vidro, plástico, metal, parede, etc.). Atualmente, há uma necessidade em otimizar as técnicas analíticas existentes para a revelação de impressões latentes presentes em metal, especialmente no caso de armas, pois estas são estreitamente vinculadas à crimes graves e organizados.

Neste trabalho usou-se uma nova abordagem, a partir do uso de técnicas eletroquímicas sobre a deposição seletiva de polímeros condutores sobre a superfície metálica contendo a impressão digital latente. Os polímeros condutores são geralmente chamados de "metais sintéticos" por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores. Eles são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas e essa conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas (FAEZ et al., 2000).

Pesquisadores têm dado grande atenção aos polímeros conjugados devido as suas propriedades electrocromicas. O electrocromismo consiste na mudança das propriedades ópticas de um determinado material após a aplicação de um estímulo elétrico na forma de corrente ou potencial (QUINTANILHA et al., 2014). A variação de cor pode ser observada como resultado da geração de diferentes bandas de absorção eletrônicas de acordo com o estado redox. Tal mudança de cor é comumente relatada entre um estado transparente e um estado colorido, ou entre dois estados coloridos ou mesmo entre múltiplos estados (multicromicos) (ROSSEINSKY e MORTIMER, 2001).

Este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de um copolímero baseado em um derivado de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT), e um derivado de 2,2':5',2''-tertiofeno (TT), como também a eletrodeposição desse copolímero no substrato metálico contendo impressão digital latente.

Metodologia:

A configuração do sistema é uma célula eletroquímica com um único compartimento de três eletrodos, sendo o eletrodo de aço inoxidável utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de Pt como contra-eletrodo e como eletrodo de referência foi utilizado o Ag / AgCl (KCl_{sat}). Após a montagem da célula, foi feita a conexão dos eletrodos ao equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N.

Para a polimerização do monômero 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) em poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e para a copolimerização dos monômeros EDOT + tertiofeno (TT) em poli(EDOT-co-TT) foram preparadas soluções aquosas em diferentes condições, variando-se os reagentes (EDOT, TT, H₂SO₄, LiClO₄ e surfactante SDS).

A técnica utilizada foi a cronoamperometria, que consiste no registro da corrente gerada pela oxidação ou redução de espécies devido à aplicação de um potencial externo constante, em função do tempo. O potencial aplicado durante toda a deposição foi de 0,9 V. Na abordagem aqui desenvolvida, o polímero é aplicado à superfície do metal nu que se situa entre o depósito dos cumes da impressão digital. A impressão digital (gordura) ocorre como uma "máscara" ou molde, cujas características de isolamento impedem a

transferência de elétrons a partir de um substrato de metal precursor para uma solução eletrolítica (SAPSTEAD et al., 2013). Quando o filme de polímero é depositado, suficientemente para uma boa cobertura, o sistema é desligado e o eletrodo de trabalho (metal) com o filme no estado oxidado, é removido da célula eletroquímica.

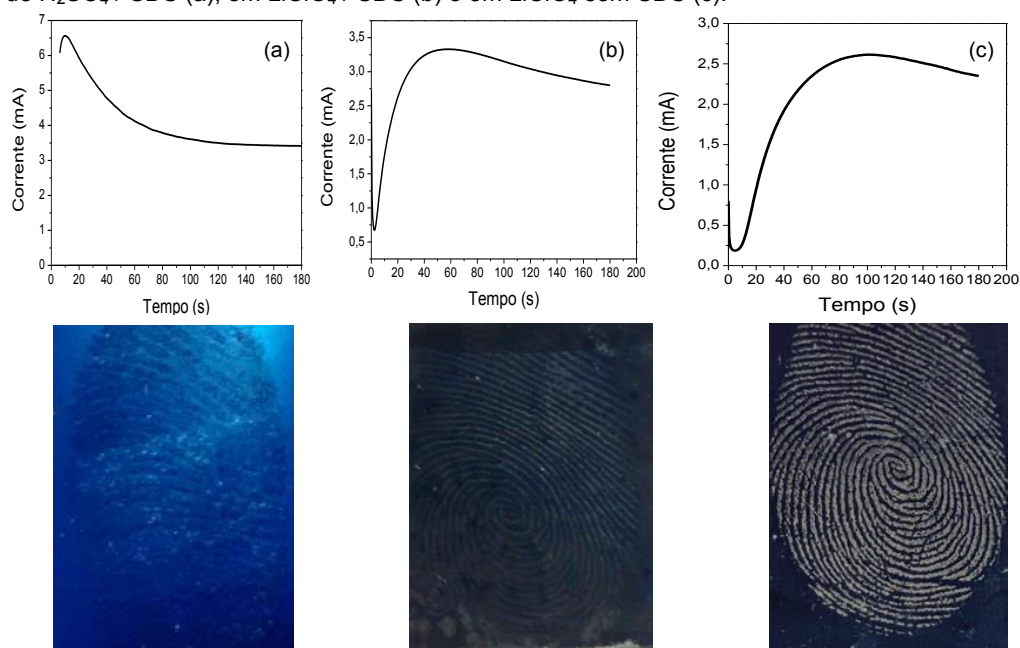
Foi realizada a eletrodeposição do PEDOT em placas de aço inoxidável durante 180 s e a eletrodeposição do poli(EDOT-co-TT) variando o tempo de 10 – 600 s em diferentes concentrações. O tempo de deposição foi determinado de acordo com os resultados obtidos, ou seja, um melhor contraste entre o polímero depositado e a impressão digital. A fim de otimizar o contraste entre o filme de polímero depositado e a impressão digital, estes filmes foram mergulhados em meio de H_2SO_4 e submetidos à diferentes potenciais (-0,6 V à +0,6 V). Essa otimização ocorre devido às propriedades electrocromáticas dos polímeros condutores. Todos os ensaios foram realizados em 23 ± 2 °C.

Resultados e Discussão:

Eletrodeposição dos filmes de PEDOT

Os filmes de PEDOT foram depositados usando três soluções distintas a fim de verificar qual o melhor resultado. O papel do surfactante SDS foi solubilizar o monômero EDOT no meio aquoso, eliminando assim a necessidade de solventes orgânicos. A Figura 1 compara os resultados da influência do SDS no contraste das impressões digitais e a superfície metálica depositadas de acordo com os componentes das soluções, todas com duração de 180 s de eletrodeposição. Pode-se observar na Figura 1 (c), que as regiões escuras (azul) correspondem ao PEDOT depositado sobre o metal e regiões mais claras correspondem ao depósito da impressão digital (gordura). A impressão digital foi revelada de forma mais nítida, com contraste bem definido e não havendo interação entre polímero e gordura, onde a deposição do polímero ocorre apenas sobre o metal deixando a gordura livre, já que esta, comporta-se como isolante.

Figura 1 – Comparação dos cronoamperogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de PEDOT sobre aço inoxidável com potencial constante de $E = 0,9$ V durante 180 s e as respectivas imagens das impressões digitais reveladas: solução de H_2SO_4 / SDS (a), em $LiClO_4$ / SDS (b) e em $LiClO_4$ sem SDS (c).

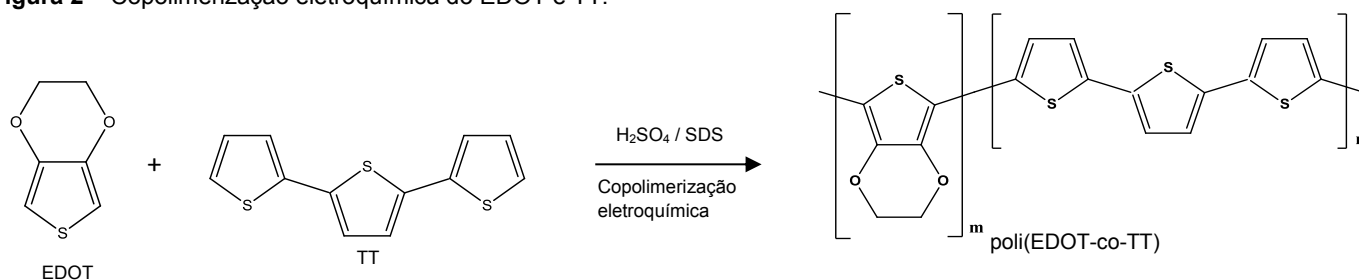


Fonte: Autora, 2017.

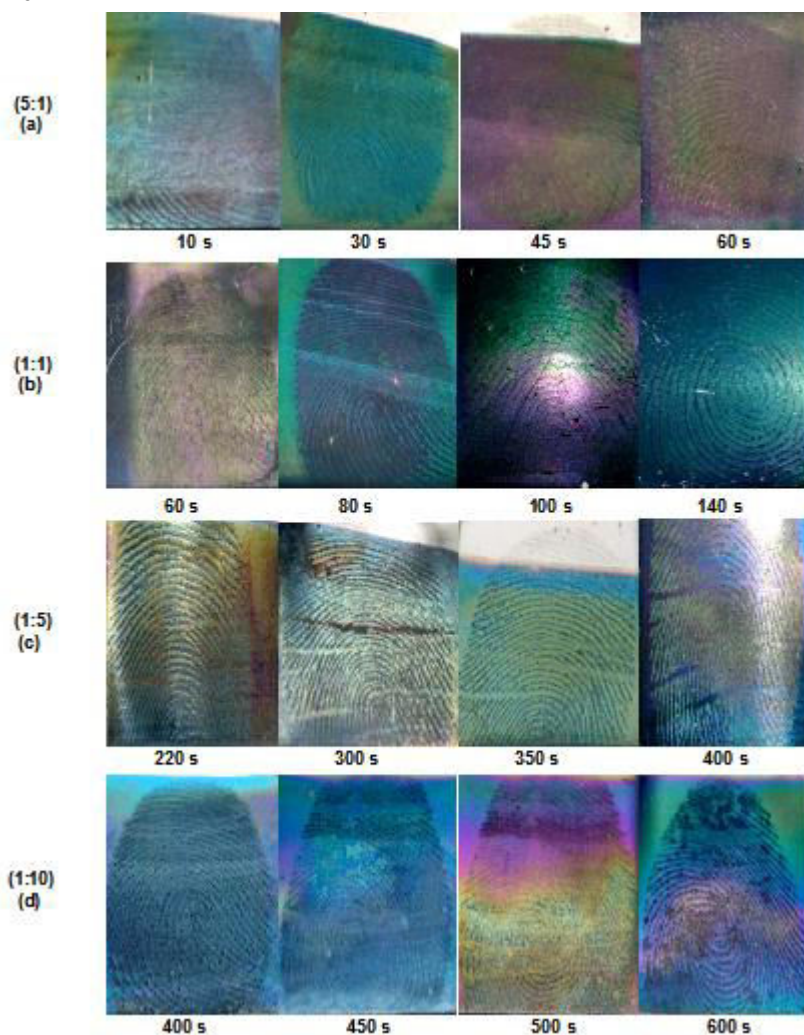
Eletrodeposição dos filmes de poli(EDOT-co-TT)

A Figura 2 mostra o esquema simplificado da síntese eletroquímica para o poli(EDOT-co-TT).

Foram preparados copolímeros a partir de quatro soluções com diferentes proporções dos comonômeros EDOT:TT (5:1), (1:1), (1:5) e (1:10) (Figura 3) e todas em presença de surfactante SDS, já que o TT é insolúvel em água. Observa-se que os filmes de poli(EDOT-co-TT) com maior contraste entre a impressão digital latente e o depósito polimérico foram obtidos a partir da deposição do copolímero com soluções na proporção (1:5) com tempos de deposição entre 220 e 400 s (Figura 3-c). Observou-se que no estado oxidado em 0,9 V, o copolímero possui coloração predominantemente verde amarelado na superfície metálica e azul na impressão digital.

Figura 2 – Copolimerização eletroquímica do EDOT e TT.

Fonte: Autora, 2017.

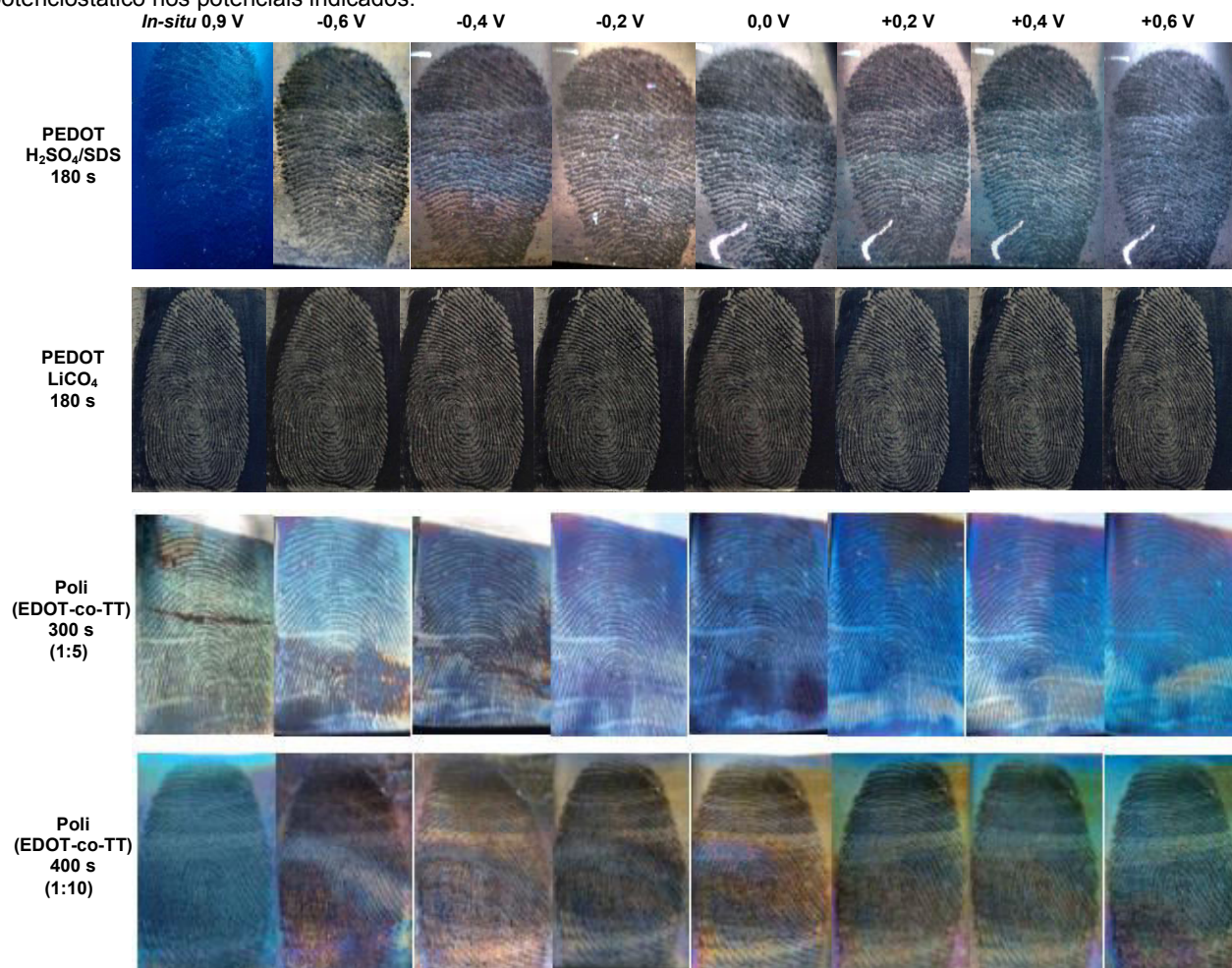
Figura 3 - Imagens das impressões digitais reveladas eletroquimicamente com poli(EDOT-co-TT) sobre aço inoxidável com potencial constante de $E = 0,9 \text{ V}$ em função do tempo de deposição preparadas em diferentes proporções: (a) 5:1, (b) 1:1, (c) 1:5 e (d) 1:10.

Fonte: Autora, 2017.

Caracterização eletroquímica dos filmes de PEDOT e poli(EDOT-co-TT)

Na segunda etapa do trabalho, observa-se o efeito do potencial aplicado em relação a variação de cor e contraste. Uma vez que os polímeros condutores têm propriedades electrocromáticas, variando sua cor de acordo com o potencial aplicado. Estes mesmos filmes, depositados com PEDOT e os de poli(EDOT-co-TT), foram caracterizados através de cronoamperometria, em que foram imersos no eletrólito (H_2SO_4) sob diferentes condições de potencial, definidos em cada experimento, com tempo fixo de 100 s, como mostra a Figura 3. Para fins de comparação, as imagens foram colocadas lado a lado em uma cartela de cores onde cada linha é um conjunto de imagens para o mesmo filme sob diferentes condições de potencial aplicado.

Figura 3: Comportamento electrocromico dos filmes de PEDOT e poli(EDOT-co-TT) depositados potencialmente em aço inoxidável a partir do monômero EDOT. Os filmes foram imersos em eletrólito sem monômero (H_2SO_4 aquoso) sob controle potencioestático nos potenciais indicados.



Fonte: Autora, 2017.

Conclusões:

Neste trabalho, pôde-se determinar um parâmetro de tempo ideal de deposição do PEDOT dopado com $LiClO_4$ mostrando que deposições na faixa de 120 – 220 s são suficientes para formar uma camada de polímero suficiente para uma boa cobertura. E para o poli(EDOT-co-TT), melhores respostas foram obtidas nas deposições entre 220 – 400 s na proporção 1:5 (EDOT:TT), sendo adequadas para uma possível identificação de impressão digital.

A possibilidade de alterar as propriedades ópticas (cores) do filme depositado através da aplicação de um potencial externo proporciona um meio para otimizar o contraste da imagem. Na deposição do PEDOT, houve uma grande diferença no contraste dos filmes depositados em 180 e 220 s em 0,9 V; já as cores dos filmes do copolímero variam de acordo com a proporção de cada monômero e do potencial aplicado.

Referências bibliográficas

- BRUNI, A. T. et al. Fundamentos de Química Forense: uma análise praticada da química que soluciona crimes. Campinas, SP: Millennium Editora, 2012.
- FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. Química Nova na Escola. n. 11, p. 13-18, 2000.
- PEIXOTO, A. S.; RAMOS, A. S. Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. Ciência & Tecnologia dos Materiais. Vol. 22, p. 29, 2010.
- QUINTANILHA, R. C. et al. Electrochromismo: fundamentos e a aplicação de nanomateriais no desenvolvimento de Eletrodos de alto desempenho. Química Nova. V. 37, n. 4, p. 677-688, 2014.
- ROSSEINSKY, D. R. e MORTIMER, R. J. Electrochromic Systems and the Prospects for Devices. Advanced Materials. V. 13, n. 11, 2001.
- SAPSTEAD, R. M. et al. Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. The Royal Society of Chemistry. V. 164, p. 391–410, 2013.