

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
MONÔMEROS DERIVADOS DE PIRROL VISANDO À APLICAÇÃO EM QUÍMICA
FORENSE PARA A REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

ANA CAROLINA FRADIQUE DE LYRA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió - AL

ANA CAROLINA FRADIQUE DE LYRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
MONÔMEROS DERIVADOS DE PIRROL VISANDO À APLICAÇÃO EM QUÍMICA
FORENSE PARA A REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES**

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito para obtenção do título de doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Dimas José da Paz Lima

Coorientadora: Prof^a. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió – AL
2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L992s Lyra, Ana Carolina Fradique de.
Síntese, caracterização e polimerização eletroquímica de monômeros derivados de pirrol visando à aplicação em química forense para a revelação de impressões digitais latentes / Ana Carolina Fradique de Lyra. – 2022.
104 f. : il., graf., tabs. color.

Orientador: Dimas José da Paz Lima.

Coorientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 94-104.

1. Pirróis. 2. Polímeros conjugados. 3. Impressões digitais. 4. Aço inoxidável. I. Título.

CDU: 66.095.26:547.741



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda Ana Carolina Fradique de Lyra intitulada: “Síntese, caracterização e polimerização eletroquímica de monômeros derivados de pirrol visando à aplicação em química forense para a revelação de impressões digitais latentes”, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 29 de março de 2022, às 9h, por meio de videoconferência.

Maceió, 29 de março de 2022.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS
Data: 30/03/2022 08:53:59-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
 JOHNNATAN DUARTE DE FREITAS
Data: 30/03/2022 11:06:07-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. JOHNNATAN DUARTE DE FREITAS, IFAL
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
 Adriana Santos Ribeiro
Data: 30/03/2022 11:34:45-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. ADRIANA SANTOS RIBEIRO, UFAL
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
 Isis Martins Figueiredo
Data: 07/04/2022 16:20:35-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. ISIS MARTINS FIGUEIREDO, UFAL
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
 Dimas Jose da Paz Lima
Data: 30/03/2022 07:54:49-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. DIMAS JOSE DA PAZ LIMA, UFAL
Presidente

Dedico este trabalho ao meu esposo, Felipe Duarte, e a minha irmã, Arli Fradique, por terem sido fonte de amor, carinho, cuidado e compreensão durante todo este ciclo da minha vida. Além de terem contribuído para o meu equilíbrio emocional e me encorajado a não desistir mesmo quando tudo parecia dar errado.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a Deus, minha fortaleza de ontem, hoje e sempre. Aquele no qual permitiu o início, meio e fim de mais um ciclo da minha vida acadêmica. Antes o que era sonho, tornou-se realidade e sem Ti eu nada seria.

Agradeço imensamente a minha mãe Rose Mary, avó Arli, avô Edvaldo (in memorian), tia Nadeje e tio Guilhermino por todo o apoio de sempre e por me tornarem quem sou hoje. Sou e sempre serei grata a vocês por fazerem o possível para contribuir na minha formação pessoal e profissional. Vocês são minha base, essência e espelho!

A minha irmã Arli Fradique e ao meu esposo Felipe Duarte por me amarem tanto! Por todo o carinho, cuidado, atenção, paciência, compreensão... amo vocês! Obrigada por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos, me incentivando a não desistir. Por contribuírem tanto, de diferentes formas, para que o meu sonho, que eu sei que também é de vocês, fosse realizado.

Aos meus primos Robson e Wellington (irmãos de coração), cunhadas (Alexandra, Camila e Lavínia) e cunhados (Marcos e Lucas), por torcerem por mim e ficarem felizes junto comigo pelas minhas conquistas.

Aos meus sogros, pais de coração, que vibram com as minhas conquistas e torcem pela minha felicidade.

Ao meu orientador, prof. Dr. Dimas Paz, agradeço infinitamente por todo o aprendizado a mim transmitido e pela oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço por me guiar durante toda esta trajetória com muita paciência, confiança e motivação. Muito obrigada por tudo.

A minha coorientadora, Prof. Dra. Adriana Ribeiro, por toda a ajuda durante a realização deste trabalho. Sua contribuição foi essencial para realizar esta pesquisa. Muito obrigada!

Aos meus colegas de laboratório por toda a ajuda, em especial agradeço ao Jorge, Luís, Sarita e Cris pela amizade, companheirismo e disponibilidade em me ajudar em todos os momentos que precisei dentro e fora do laboratório. Obrigada!

Ao PCF Alexandro Assis, juntamente com o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal brasileira, pelas análises no software Griaule Forensic Fingerprint e por estar sempre disponível para sanar quaisquer dúvidas.

Ao prof. Dr. Johnnatan Freitas do IFAL, pelas imagens de MEV.

Ao NAPRMN pela realização das análises de RMN.

Muito obrigada a todos que contribuíram na minha formação profissional e pessoal. Que Deus os abençoe!

“Vinde a mim, todos os que estais cansados e oprimidos, e eu vos aliviarei. Tomai sobre vós o meu jugo, e aprendei de mim, que sou manso e humilde de coração; e encontrareis descanso para as vossas almas. Porque o meu jugo é suave e o meu fardo é leve.”

Mateus 11.28-30

RESUMO

As impressões digitais são importantes nas investigações criminais, uma vez que podem servir como vestígios para a identificação de criminosos e/ou ainda conectá-los com a cena do crime. Neste trabalho, apresentamos uma proposta de metodologia baseada na eletrodeposição de novos polímeros conjugados em meio aquoso. Para tal, a síntese de três novos derivados de pirrol foi realizada por meio das reações de Clauson-Kaas, esterificação e substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Os monômeros sintetizados foram obtidos com bons rendimentos e caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear unidimensional/bidimensional (RMN 1D/2D) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os filmes poliméricos foram adquiridos via polimerização eletroquímica utilizando o método potencioestático (PST), por meio da cronoamperometria, e o método galvanostático (GST), aplicando a cronopotenciometria. Para ambos os métodos, utilizou-se uma cela eletroquímica contendo a solução aquosa com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do monômero e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito (LiClO_4), o eletrodo de referência (Ag/AgCl), o eletrodo auxiliar (Platina) e o eletrodo de trabalho (placa de aço inoxidável). Esses métodos também foram empregados para obter o filme do copolímero formado entre os monômeros PySSO_3Na e o 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT). A caracterização do copolímero foi feita por meio da comparação das bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR dos monômeros puros e do copolímero. A eletrodeposição foi realizada em substratos metálicos (aço inoxidável), contendo as impressões digitais latentes (IDLs), aplicando um recente método de revelação baseado na deposição do polímero em um substrato condutor. O polímero foi depositado entre as cristas da impressão digital, resultando na imagem em “negativo” da IDL e, conseqüentemente, revelando-a. A avaliação da qualidade das impressões digitais reveladas foi realizada utilizando o software *Griaule Forensic Fingerprint*, em que foram possíveis identificar as minúcias presentes nas impressões digitais, e a Escala de Bandey, obtendo classificação de grau 4 para todas as imagens pós-tratamento com o software. Adicionalmente, fez-se a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e assim foi possível visualizar a interface polímero-resíduos sebáceos, mostrando que tais materiais são morfologicamente distintos, bem como identificar minúcias da impressão digital.

Palavras-Chave: Derivados de pirrol, Polímeros conjugados, Impressões digitais, Aço inoxidável.

ABSTRACT

Fingerprints are important in criminal investigations, as they can serve as evidence to identify criminals and/or connect them with the crime scene. In this work, we present a methodology proposal based on the electrodeposition of new conjugated polymers in an aqueous medium. To this end, the synthesis of three new pyrrole derivatives was performed through the reactions of Clauson-Kaas, esterification and bimolecular nucleophilic substitution (S_N2). Synthesized monomers were obtained with good chemical yield and they were characterized by one-dimensional / two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance (1D / 2D NMR) and Fourier Transform Infrared (FTIR). Polymeric films were synthesized by electrochemical polymerization using the potentiostatic method (PST), by chronoamperometry, and using the galvanostatic method (GST), by chronopotentiometry. For both methods, an electrochemical cell was used containing the aqueous solution with the monomer (0.01 mol L^{-1}) and the electrolyte LiClO_4 (0.1 mol L^{-1}), the reference electrode (Ag / AgCl), the auxiliary electrode (Platinum) and the working electrode (stainless steel plate). These methods were also used to obtain the copolymer film formed between PySSO_3Na and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomers. The characterization of the copolymer was made by comparing the absorption bands present in the FTIR spectra of the pure monomers and the copolymer. The electrodeposition was carried out on metallic substrates (stainless steel), containing latent fingerprints (IDLs), applying a recent development method based on polymeric deposition on a conductive substrate. The polymer is deposited between the ridges of the fingerprint, resulting in the “negative” image of the IDL, consequently, revealing it. The quality evaluation of the revealed fingerprints was performed using the Griaule Forensic Fingerprint software, in which it was possible to identify the minutiae present in the fingerprints, and the Bandey Scale, obtaining a grade 4 for all post-treatment images with the software. In addition, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was performed, and thus it was possible to visualize the polymer-sebaceous residues interface, showing that such materials are morphologically distinct, as well as identifying fingerprint minutiae.

Keywords: Pyrrole derivates, Conjugated polymers, Fingerprints, Stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química dos principais polímeros conjugados: a) Poliacetileno (10^3 a 10^6 S/cm); b) Polianilina (10 a 10^3 S/cm); c) Polipirrol (600 S/cm); d) Politiofeno (200 S/cm).....	20
Figura 2- Representação da formação das bandas de condução (BC) e de valência (BV) de um polímero conjugado.....	21
Figura 3- Diagramas energéticos de materiais condutores, semicondutores e isolantes. .	22
Figura 4- Alternância entre os estados condutores e isolante do polipirrol.	25
Figura 5- Classificação das impressões digitais: a) Impressões moldadas ou plásticas; b) Impressões patentes; c) Impressões latentes.....	28
Figura 6- Principais padrões básicos característicos das impressões digitais.	29
Figura 7- Pontos singulares presentes na impressão digital.	29
Figura 8- Minúcias que podem estar presentes em uma impressão digital.	30
Figura 9- Métodos utilizados para a revelação de impressões digitais.	32
Figura 10- Representação de uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência (2) e eletrodo auxiliar (3) associados ao potenciostato.....	43
Figura 11- Espectro de RMN ^1H do PyBut Sint (600 MHz).....	53
Figura 12- Espectro de RMN ^{13}C do PyBut Sint (150 MHz)	55
Figura 13- Espectro de FTIR do PyBut Sint	56
Figura 14- Espectro de RMN ^1H do Éster PyBut (600 MHz)	59
Figura 15- Espectro de RMN ^{13}C do Éster PyBut (150 Mhz).....	61
Figura 16- Espectro de FTIR do Éster PyBut.....	62
Figura 17- Espectro de RMN ^1H do intermediário PyBr (600 MHz)	65

Figura 18- Espectro de RMN ¹³ C do intermediário PyBr (150 MHz)	67
Figura 19- Espectro de RMN 2D (HSQC) do intermediário PyBr	69
Figura 20- Espectro de RMN 2D (HMBC) do intermediário PyBr	70
Figura 21- Espectro de FTIR do PyBr	71
Figura 22- Espectro de RMN ¹ H do PySSO ₃ Na (600 MHz)	73
Figura 23- Espectro de RMN ¹³ C do PySSO ₃ Na (150 MHz)	75
Figura 24- Espectro de FTIR do PySSO ₃ Na	76
Figura 25- Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes dos polímeros condutores P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut) e P(PySSO ₃ Na) sobre a superfície de aço inoxidável via método GST.	79
Figura 26- Impressões digitais latentes reveladas por meio da eletrodeposição de P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO ₃ Na) e P(PySSO ₃ Na-co-EDOT) usando o método PST (a-e).....	81
Figura 27- Impressões digitais latentes reveladas por meio da eletrodeposição de P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO ₃ Na) e P(PySSO ₃ Na-co-EDOT) usando o método GST (a-e).....	81
Figura 28- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor PPyBut Com sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 150 s, d) 180 s.	82
Figura 29- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor PPyBut Sint sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 300 s, d) 240 s.	83
Figura 30- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor P (Éster PyBut) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 50 s, c) 75 s, d) 100 s.....	83

Figura 31- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor P (PySSO ₃ Na) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 150 s, d) 200 s.....	84
Figura 32- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor P (PySSO ₃ Na) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 1,25 V; 25 s, c) 1,25 V; 50 s.....	84
Figura 33- Espectro de FTIR do EDOT.	85
Figura 34- Espectro de FTIR do copolímero PySSO ₃ Na-EDOT.	86
Figura 35- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PyBut Com, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.	87
Figura 36- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PyBut Sint, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.	88
Figura 37- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero Éster PyBut, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.	88
Figura 38- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PySSO ₃ Na, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.	88
Figura 39- a) Imagem da IDL revelada a partir da copolimerização eletroquímica dos monômeros PySSO ₃ Na e EDOT, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.....	89

Figura 40- Minúcias identificadas por MEV das IDLs reveladas com o filme eletrodepositado do a) P(PyBut Sint) e b) P (PySSO₃Na-EDOT). Vermelho: bifurcação; verde: ponta de linha.91

Figura 41- Interface (em vermelho) entre os resíduos da impressão digital e o filme eletrodepositado do a) P(PyBut Sint) e b) P (PySSO₃Na-EDOT).91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação entre as principais substâncias presentes no suor humano e as glândulas excretoras.....	31
Tabela 2- Comparação entre os principais métodos convencionais para a revelação de impressões digitais latentes.	33
Tabela 3- Comparação entre os métodos convencionais mais empregados para a revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica.	36
Tabela 4- Sistema de classificação usado por Bandey (2004) para determinar a qualidade dos detalhes das cristas da impressão digital revelada.	45
Tabela 5- Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do PyBut Sint	51
Tabela 6- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do PyBut Sint	54
Tabela 7- Dados do espectro de FTIR do PyBut Sint.....	57
Tabela 8- Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do Éster PyBut.....	57
Tabela 9- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do Éster PyBut.....	60
Tabela 10- Dados do espectro de FTIR do PyBut Sint.....	63
Tabela 11- Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3) do intermediário PyBr ..	63
Tabela 12- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do intermediário PyBr ..	66
Tabela 13- Dados do espectro de FTIR do intermediário PyBr	72
Tabela 14- Dados do espectro de RMN ^1H (600 MHz, D_2O) do PySSO ₃ Na.....	72
Tabela 15- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, D_2O) do PySSO ₃ Na.....	74
Tabela 16- Dados do espectro de FTIR do PySSO ₃ Na.....	77
Tabela 17- Potencial de oxidação, tempo de eletrodeposição e carga de deposição do polipirrol, seus derivados comercial (P(PyBut Com)) e sintéticos (P(Pybut Sint), P(Éster	

PyBut), P(PySSO₃Na) e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) eletrodepositados via método PST78

Tabela 18- Densidade de corrente, tempo de eletrodeposição e carga de deposição do polipirrol, seus derivados comercial (P(PyBut Com)) e sintéticos (P(Pybut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) eletrodepositados via método GST..... 79

Tabela 19- Dados do espectro de FTIR do EDOT86

Tabela 20- Pontos de singularidade identificados nas imagens da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint.....89

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Proposta de mecanismo para a eletropolimerização do pirrol.....	24
Esquema 2- Método de síntese de pirrol desenvolvido por a) Paal-Knorr e b) Clauson-Kaas.	27
Esquema 3- Retrossíntese do monômero PyBut Sint.	46
Esquema 4- Rota sintética do monômero PyBut Sint.	46
Esquema 5- Mecanismo proposto para a síntese do monômero PyBut Sint	47
Esquema 6- Retrossíntese do monômero Éster PyBut.	48
Esquema 7- Rota sintética do monômero Éster PyBut.....	48
Esquema 8- Mecanismo proposto para a síntese do monômero Éster PyBut.	49
Esquema 9- Retrossíntese do monômero PySSO ₃ Na.....	50
Esquema 10- Síntese do monômero PySSO ₃ Na.....	50
Esquema 11- Mecanismo proposto para a síntese do monômero PySSO ₃ Na.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

ATR – *Attenuated Total Reflection* (Reflexão Total Atenuada)

BrPy – Bromopirrol (1-(3-bromopropil)pirrol)

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CDs – *Carbon Dots*

dd – duplo-duplete

DMF – *N,N*-dimetilformamida

E – Potencial

EDOT – 3,4-etilenodioxítiofeno

E_g – “*gap*” de energia

E_{ox} – Potencial de oxidação

Éster PyBut – Éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila

FTIR – *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)

GCAR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

GST – Galvanostático

HMBC – *Heteronuclear Multiple Bond Coherence* (Coerência de ligação múltipla heteronuclear)

HOMO – *Highest occupied molecular orbital* (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia)

HSQC – *Heteronuclear Single Quantum Coherence* (Coerência quântica única heteronuclear)

IDLs – Impressões Digitais Latentes

IFAL – Instituto Federal de Alagoas

IQB – Instituto de Química e Biotecnologia

J – Constante de Acoplamento

j – Densidade de Corrente

LED – *Light-emitting diode* (Diodo Emissor de Luz)

LEPFor – Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses

LMC – Laboratório de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Composto Bioativos

LUMO – *Lowest unoccupied molecular orbital* (Orbital molecular não-ocupado de menor energia)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NAPRMN – Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear

OAs – Orbitais Atômicos

OMs – Orbitais Moleculares

P.A. – Para Análise

PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

pH – Potencial Hidrogeniônico

PPy – Polipirrol

PST – Potenciostático

PyBut Com – Ácido 4-(Pirrol-3-il)butanoico comercial

PyBut Sint – Ácido 4-(pirrol-1-il)butanóico sintético

PySSO₃Na – Sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio

q – quarteto

q – quinteto

Q_{dep} – Carga de deposição

QDs – *Quantum Dots*

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

s – simpleto

t – tempo

t – tripleto

TOM – Teoria do Orbital Molecular

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

v – Estiramento

δ – Deformação

δ – Deslocamento químico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Polímeros Conjugados.....	20
2.2. Polipirrol.....	23
2.3. Síntese química de derivados de pirrol.....	25
2.4. Ciências forenses.....	27
2.4.1. Impressão digital.....	27
2.4.2. Revelação de impressões digitais latentes.....	31
2.4.3. Revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica	33
3. JUSTIFICATIVA	37
4. OBJETIVOS	38
4.1. Objetivo Geral.....	38
4.2. Objetivos Específicos.....	38
5. EXPERIMENTAL.....	39
5.1. Reagentes e Solventes	39
5.2. Métodos Cromatográficos: cromatografia em camada delgada (CCD) e coluna 39	
5.3. Métodos Espectroscópicos: Ressonância Magnética Nuclear e Infravermelho com Transformada de Fourier	39
5.4. Síntese dos monômeros	40
5.4.1. Síntese do ácido 4-(Pirrol-1-il)butanóico (PyBut Sint).....	40
5.4.2. Síntese do éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila (Éster PyBut).....	41
5.4.3. Síntese do S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio (PySSO ₃ Na).....	41
5.4.3.1. Síntese do intermediário 1-(3-bromopropil)pirrol (BrPy)	41
5.4.3.2. Síntese do sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio (PySSO ₃ Na) 42	
5.5. Polimerização eletroquímica	43
5.5.1. Eletrodos.....	44
5.5.1.1. Eletrodo de referência	44
5.5.1.2. Eletrodo auxiliar	44
5.5.1.3. Aplicação das IDLs	44
5.5.2. Eletrodeposição.....	45
5.5.3. Análise das IDLs	45

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1. Síntese dos monômeros	46
6.1.1. Síntese do ácido 4-(Pirrol-1-il)butanóico (PyBut Sint).....	46
6.1.2. Síntese do éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila (Éster PyBut).....	48
6.1.3. Síntese do sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil)sulfotioato de sódio (PySSO ₃ Na)	49
6.2. Caracterização dos monômeros sintetizados	51
6.2.1. Caracterização do PyBut Sint	51
6.2.2. Caracterização do Éster PyBut	57
6.2.3. Caracterização do monômero PySSO ₃ Na	63
6.2.3.1. Caracterização do intermediário BrPy	63
6.2.3.2. Caracterização do monômero PySSO ₃ Na.....	72
6.3. Polimerização eletroquímica	77
6.3.1. Eletrodeposição	77
6.3.1.1. Eletrodeposição dos filmes poliméricos P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO ₃ Na) e copolímero P(PySSO ₃ Na-co-EDOT).....	77
6.3.2. Imagens das impressões digitais latentes reveladas.....	81
6.3.3. Análise da qualidade das IDLs: Escala de Bandey, software forense e MEV	87
6.3.3.1. Escala de Bandey e software forense.....	87
6.3.3.2. MEV	90
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	92
8. REFERÊNCIAS.....	94

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados ganharam destaque na ciência no final da década de 1970 com a descoberta do poliacetileno que resultou no prêmio Nobel de Química, em 2000, para os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa (SHIRAKAWA et al., 1977). Esses materiais apresentam comportamento redox reversível e a combinação incomum de propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos metais e semicondutores associadas às propriedades mecânicas dos polímeros convencionais (KUMAR & SHARMA, 1998; BALINT et al., 2014). Possuem em sua estrutura duplas ligações (C=C) conjugadas que permitem o fluxo de elétrons responsável pelas suas propriedades eletrônicas (FAEZ et al., 2000). Podem ser obtidos via polimerização química ou eletroquímica, e a escolha de uma dessas rotas dependerá da sua aplicabilidade final (ARSLAN et al., 2007).

Desde a descoberta do poliacetileno, os pesquisadores mudaram a concepção de que se tinha dos materiais poliméricos e suas aplicações. Assim, começaram a utilizar esses materiais em dispositivos com o intuito de torná-los mais leves, finos, flexíveis e de baixo custo (NOGUEIRA, 2010; SHI & YU, 2016), como por exemplo, o uso em baterias recarregáveis, sensores, capacitores, janelas “inteligentes”, tintas, diodos emissores de luz (LEDs), entre outros (FAEZ et al., 2000; XU et al., 2011).

Recentemente, novas propostas de aplicação de polímeros conjugados vêm sendo direcionadas para a área de Química Forense (HILLMAN & BERESFORD, 2010; HILLMAN & BROWN, 2012; COSTA et al., 2020¹; COSTA et al., 2020²) como forma de contribuir na visualização e identificação de impressões digitais latentes (IDLs) presentes como vestígios em cenas de crime ou em materiais metálicos, tais como cartuchos de munição ou armas brancas (facas, canivetes). As impressões digitais são consideradas vestígios físicos importantes que são coletadas no local de crime, pois são únicas e imutáveis, o que contribui para a identificação dos indivíduos (CHRISTOFIDIS et al., 2018).

Já são descritos na literatura o uso de polipirrol, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e polianilina para tal finalidade (HILLMAN & BROWN, 2012; ASSIS et al., 2017; COSTA et al., 2020¹; COSTA et al., 2020²). A busca por monômeros solúveis em água e que produzam polímeros com características que melhorem o contraste visual entre a impressão digital revelada e a superfície metálica vem despertando bastante interesse. Diante disso, faz-se necessário a busca por novos materiais que apresentem potencial para serem aplicados como reveladores de IDLs.

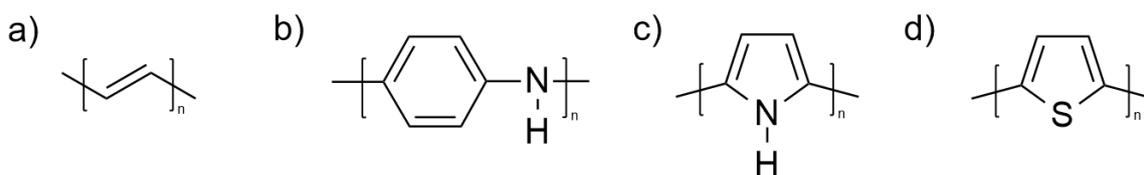
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros Conjugados

Desde os primórdios, o homem sempre esteve interligado aos materiais, pois precisava suprir suas necessidades essenciais para sobreviver e, para isso, foi necessário explorar o que havia ao seu redor. Com o passar do tempo, novos materiais foram sendo descobertos e em diferentes eras da humanidade, receberam o nome do material mais importante presente em cada uma delas, desde a idade da pedra há 600 000 anos, passando pela idade dos metais, há 4 000 anos, e apenas no século XX houve a inserção de novos materiais, provenientes do surgimento da grande indústria moderna, que foi resultante da revolução industrial que aconteceu nos séculos XVIII e XIX (NAVARRO, 2006).

Os polímeros conjugados são uma classe de materiais que surgiram em 1977, mediante a descoberta do poliacetileno por Shirakawa e colaboradores (1977). Essas macromoléculas apresentam comportamento redox reversível e a combinação incomum das propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com as propriedades elétricas dos metais. Entre os mais conhecidos e estudados podem ser citados: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno. (Figura 1) (BAY et al., 2002; ARSLAN et al., 2007).

Figura 1- Estrutura química dos principais polímeros conjugados: a) Poliacetileno (10^3 a 10^6 S/cm); b) Polianilina (10 a 10^3 S/cm); c) Polipirrol (600 S/cm); d) Politiofeno (200 S/cm).



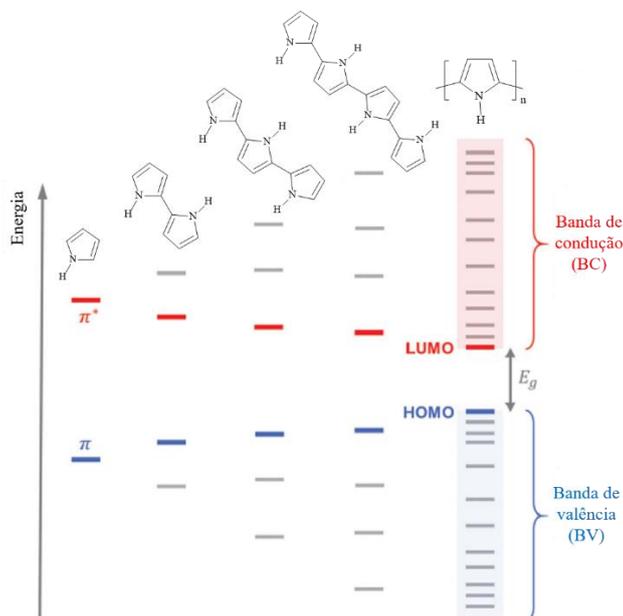
Fonte: adaptado de Faez et al., 2000; Maia et al., 2000.

Os polímeros conjugados possuem sua estrutura constituída de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas que permitem o fluxo de elétrons ao longo da cadeia polimérica e são responsáveis pela condutividade desses materiais (SHI & YU, 2016). Devido à estrutura que apresentam, esses polímeros deixam de ser classificados como isolantes e passam a pertencer à classe dos semicondutores, pois são altamente susceptíveis a processos de oxidação e redução, no qual elétrons podem ser adicionados ou removidos da cadeia polimérica e, conseqüentemente, modificar as propriedades elétricas e ópticas desses materiais (GRACIA & MECERREYES, 2013).

O processo de oxidação-redução de polímeros conjugados é também conhecido como processo de dopagem, uma terminologia oriunda dos semicondutores inorgânicos, na qual cargas negativas (elétrons) ou positivas (vacâncias) são geradas no retículo cristalino desses materiais a partir da adição de impurezas, tornando-os condutores. De maneira similar, a dopagem de um polímero condutor é realizada utilizando agentes oxidantes ou agentes redutores, resultando na inserção de cargas positivas (dopagem tipo p) ou negativas (dopagem tipo n) na cadeia polimérica. Essas cargas são capazes de aumentar a condutividade desses materiais, devido à deslocalização dessas em sua estrutura, as quais são neutralizadas por meio da entrada e saída de cátions e ânions (LIMA et al., 2018; WIELAND et al., 2020).

A condutividade dos polímeros conjugados pode ser explicada por meio da teoria do orbital molecular (TOM) associada à teoria das bandas energéticas. O acoplamento de monômeros conjugados em longas cadeias poliméricas leva à interação de orbitais atômicos (OAs) que geram os orbitais moleculares (OMs) ligantes (π) e antiligantes (π^*), como descrito na TOM. A sobreposição de OMs π forma a banda de valência (BV) que é limitada pelo orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), ao passo que OMs π^* formam a banda de condução (BC) que é limitada pelo orbital molecular não-ocupado de menor energia (LUMO) (Figura 2).

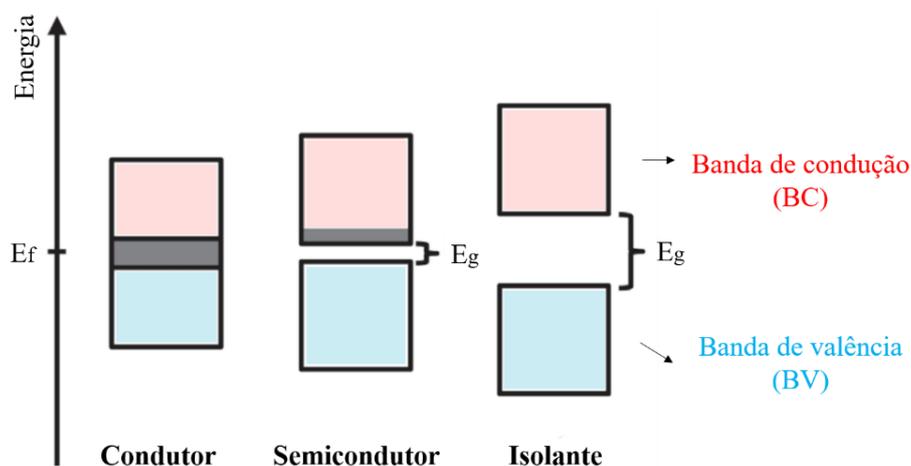
Figura 2- Representação da formação das bandas de condução (BC) e de valência (BV) de um polímero conjugado.



Fonte: adaptado de Kroon et al., 2016 & Gutzler, 2016.

A lacuna de energia E_g (*gap*) que separa a BV da BC corresponde a diferença de energia entre os níveis energéticos LUMO e HOMO e não é acessível aos elétrons (HÜMMELGEN et al., 1998; Kroon et al., 2016). As propriedades elétricas dos materiais estão intrinsicamente ligadas à E_g e, dessa forma, pode-se classificá-los como isolantes, semicondutores e condutores (Figura 3). Materiais isolantes possuem a BV totalmente preenchida e necessitam de muita energia para transitarem elétrons da BV para a BC, portanto não conduzem eletricidade. Os semicondutores, por sua vez, possuem menor E_g , quando comparados aos isolantes, conseqüentemente podem conduzir eletricidade ao absorverem energia suficiente para excitar elétrons da BV para a BC. Por fim, materiais condutores apresentam uma faixa de valores de energia que é comum à BV e à BC, em que os elétrons podem se locomover livremente, gerando a condutividade (MAHATO et al., 2015).

Figura 3- Diagramas energéticos de materiais condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: adaptado de Baccaro & Gutz, 2018.

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados via polimerização química ou eletroquímica. A escolha de uma dessas metodologias é de suma importância, pois está diretamente ligada à aplicabilidade final do material (ARSLAN et al., 2007). A polimerização química tem como principal vantagem a produção em larga escala por um baixo custo. É realizada mediante mistura de agentes oxidantes, como o cloreto férrico (FeCl_3), iodato de potássio (KIO_3), persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e permanganato de potássio (KMnO_4), na solução monomérica (BAGHERI et al., 2013). A partir dessa metodologia não é possível a obtenção de filmes poliméricos finos. A via eletroquímica, por sua vez, permite a polimerização *in situ*, sendo possível obter um material sobre um

substrato condutor, o que possibilita diversas aplicações. Por ser um método simples e possibilitar o controle das características do material a ser obtido como espessura, local de deposição e dopagem, a síntese eletroquímica tem sido bastante utilizada pelos pesquisadores. Contudo, a difícil remoção do filme polimérico do eletrodo sobre o qual o material foi sintetizado também pode ser considerada a principal desvantagem desse método (ATEH et al., 2006; ANGUERA & SÁNCHEZ-GARCÍA, 2014).

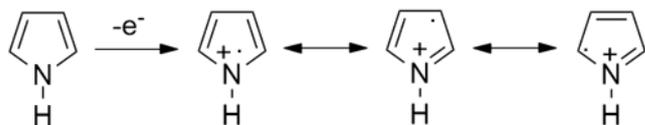
Devido apresentarem propriedades elétricas e ópticas, os polímeros conjugados são materiais de grande interesse tecnológico, pois tais propriedades os tornam promissores em uma ampla faixa de aplicações como, por exemplo: eletrodos (baterias recarregáveis, capacitores e sensores), dispositivos eletrocromáticos (janelas “inteligentes”), músculos artificiais (transdutor mecânico), LEDs (monitores), anticorrosivos (tintas), células solares (fonte alternativa de energia) e na química forense (revelação de IDLs) (FAEZ et al., 2000; BERESFORD & HILLMAN, 2010). O uso de polímeros conjugados para o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos advém de vantagens como leveza, flexibilidade e baixo custo (XU et al., 2011; SHI & YU, 2016).

2.2. Polipirrol

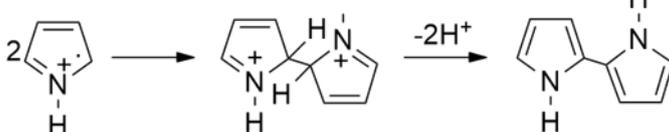
Os derivados do polipirrol são polímeros conjugados que possuem um elevado potencial tecnológico por apresentarem boa condutividade elétrica, estabilidade química e ambiental, e síntese relativamente simples. Por possuírem boas propriedades intrínsecas, o polipirrol e seus derivados se tornaram um material de alto potencial tecnológico, pois podem ser aplicados em dispositivos eletrocromáticos (NOGUEIRA, 2014; CAMURLU, 2014), displays (ALMEIDA et al., 2014), capacitores (SILVA et al., 2009; NOGUEIRA, 2014), sensores (GUPTA et al., 2006), tratamento de água (HOSSEINI et al., 2015), entre outros. Esses materiais são formados a partir da polimerização do pirrol (DIAZ et al., 1979), um importante composto orgânico heterocíclico aromático que possui um anel de cinco membros (quatro átomos de carbono e um átomo de nitrogênio) (HIGASHIO & SHOJI, 2004). No Esquema 1 está apresentado a proposta de mecanismo para a eletropolimerização do pirrol. O filme polimérico é formado basicamente em quatro etapas: 1) Oxidação do pirrol com formação de um cátion-radical estabilizado por ressonância; 2) Formação de dímeros devido ao acoplamento de dois cátions radicais; 3) Formação de trímeros resultante do acoplamento de um dímero e um monômero, ambos oxidados (cátion radical); 4) Propagação da cadeia com sucessivas oxidações e acoplamentos (GVOZDENOVIĆ et al., 2014).

Esquema 1- Proposta de mecanismo para a eletropolimerização do pirrol.

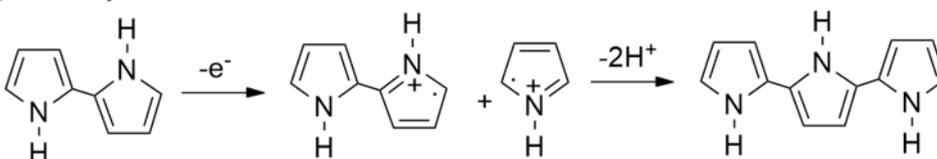
1) Oxidação do pirrol



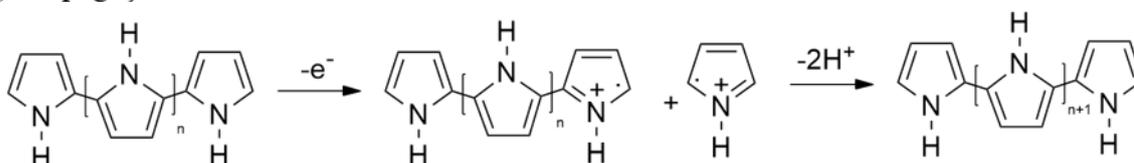
2) Formação do dímero



3) Formação do trímero



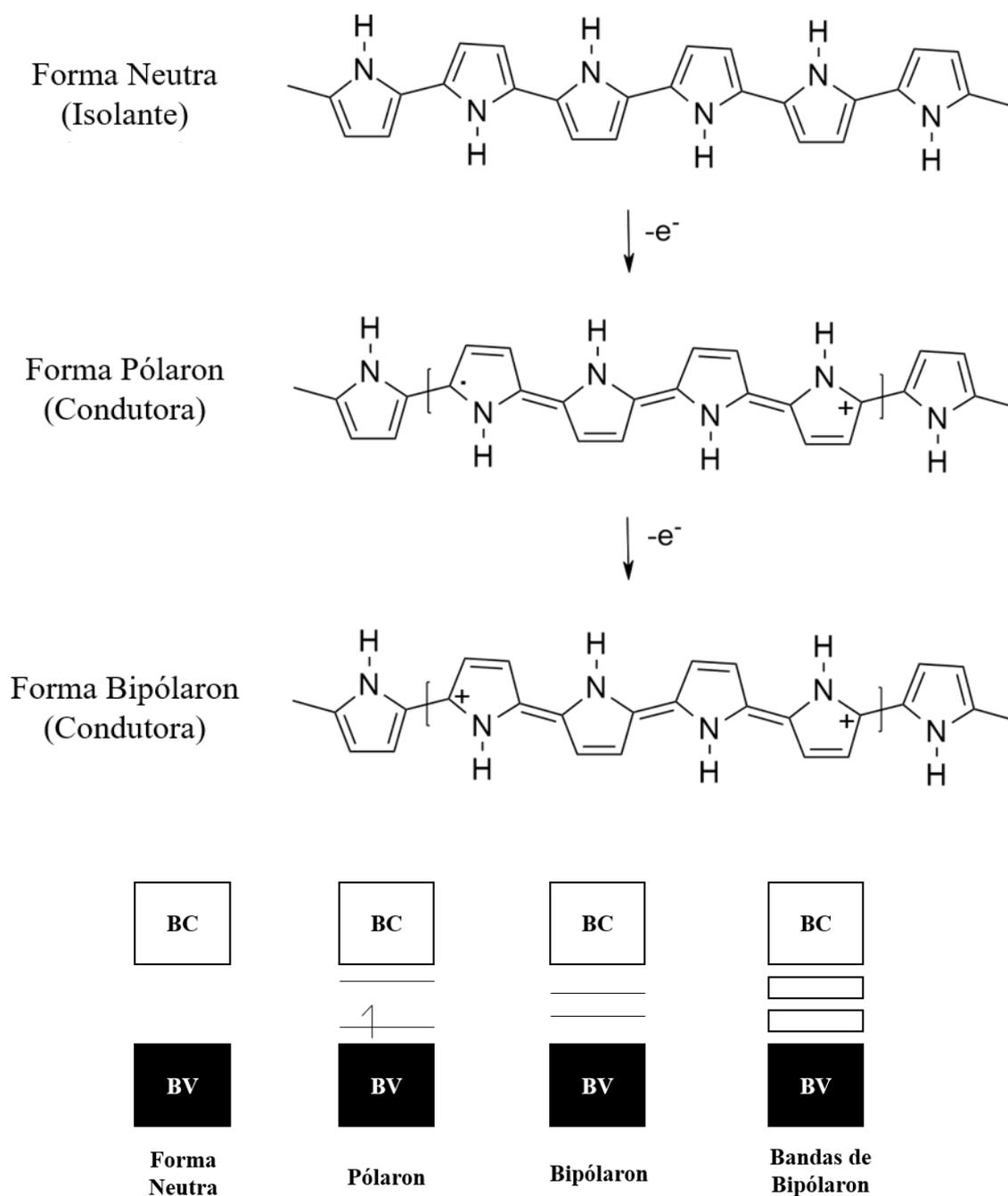
4) Propagação da cadeia



Fonte: adaptado de Gvozdenović et al., 2014.

A condutividade elétrica do polipirrol envolve o movimento de portadores de carga ao longo da cadeia polimérica e pode ser explicada com base na formação de pólarons e bipólarons. Sabe-se que a estrutura eletrônica do polipirrol pode ser alterada de modo reversível por meio de processos de dopagem. Em sua forma neutra, o polipirrol possui estrutura aromática e isolante. Quando oxidado (remoção de elétron π da banda de valência), há a formação do pólaron, um cátion radical com estrutura quinóide e condutora. Quando um elétron é removido da estrutura do pólaron, há a formação do bipólaron, um dicátion com estrutura quinóide e condutora. A formação de pólarons e bipólarons gera estados eletrônicos no meio da banda proibida de energia, que facilitam a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, aumentando a condutividade do material polimérico (MEDEIROS et al., 2012; CAMURLU, 2014; MISHRA, 2018) (Figura 4).

Figura 4- Alternância entre os estados condutores e isolante do polipirrol.



Fonte: adaptado de Medeiros et al., 2012; Mishra, 2018.

2.3. Síntese química de derivados de pirrol

O estudo de compostos heterocíclicos tem atraído a atenção de cientistas que trabalham na área de compostos naturais e química orgânica sintética, uma vez que tais compostos possuem uma ampla faixa de atividades biológicas e aplicações em química de materiais. Entre os compostos heterocíclicos de cinco membros, o pirrol é uma classe que

possui diversas atividades biológicas, como antibacteriana, antiviral, antitumoral e anti-inflamatória. Além disso, há um crescente interesse na síntese de pirróis substituídos na área de química de materiais, com ênfase para os polímeros conjugados. O anel pirrol possui fórmula geral C_4H_4NH e é um líquido volátil incolor, instável na presença de ar, e que escurece facilmente devido a sua oxidação (AYDOGAN & YALOCAN, 2013; MA et al., 2018; TZANKOVA et al., 2018; GULLAPELLI et al., 2019).

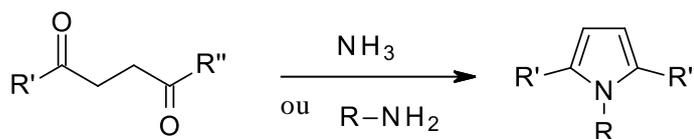
Já existem descritos na literatura muitos métodos reacionais utilizados para sintetizar derivados de pirrol. A síntese de Paal-Knorr e a síntese de Clauson-Kaas são métodos reacionais clássicos que visam à obtenção de derivados de pirróis N-substituídos, que é o foco deste trabalho (JOSEY & JENNER, 1962; TZANKOVA et al., 2018).

O método de Paal-Knorr foi reportado pela primeira vez em 1885, por Paal e Knorr, e é um dos mais conhecidos e aplicados para síntese de pirróis e seus derivados. Ocorre por meio de uma reação entre um composto 1,4-dicarbonílico com amônia (NH_3) ou com uma amina primária que conduz à formação do pirrol ou do pirrol N-substituído, respectivamente (Esquema 2a). A depender do composto dicarbonílico utilizado, pirróis 2,5-dissubstituídos poderão ser obtidos via síntese de Paal-Knorr, o que impedirá a polimerização desses materiais por acoplamento α - α . Para se obter um derivado de pirrol com as posições 2 e 5 livres utilizando a rota clássica de Paal-Knorr, deve-se aplicar o succinaldeído (Butanodial), porém esse composto 1,4-dicarbonílico é instável e praticamente não é utilizado (MOHAMED & FATHALLAH, 2014; MOHAMED et al., 2017; TZANKOVA et al., 2018).

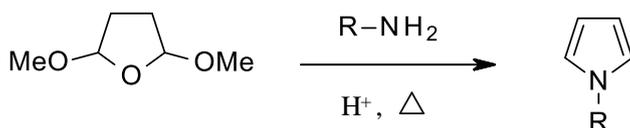
O método de Clauson-Kaas, por sua vez, permanece como uma possibilidade atrativa, que tem recebido grande atenção por permitir a síntese de pirróis e seus derivados, de forma simples, sem substituintes nos átomos de carbono do composto heterocíclico (GULLAPELLI et al., 2019). Foi reportado pela primeira vez em 1952, por Clauson-Kaas e Tyle, e ocorre por meio de uma reação entre o composto 2,5-dimetoxitetrahydrofurano com uma amina primária, sob condições ácidas e aquecimento (Esquema 2b) (JOSEY & JENNER, 1962). No entanto, já estão disponíveis na literatura modificações para esse método, no caso de se utilizar substratos ou produtos que sejam sensíveis ao ácido ou ao calor (AYDOGAN & YALOCAN, 2013; GOURLAY et al, 2006).

Esquema 2- Método de síntese de pirrol desenvolvido por a) Paal-Knorr e b) Clauson-Kaas.

a) Reação de Paal-Knorr



b) Reação de Clauson-Kaas



Fonte: adaptado de Tzankova et al., 2018; Mohamed et al., 2017; Gourlay et al., 2006.

2.4. Ciências forenses

A ciência forense é uma área científica interdisciplinar que atua como suporte em investigações relativas à justiça civil e criminal, e envolve a química, física, biologia, matemática, medicina, entre outras áreas. A química forense, particularmente, pode ser definida como a química que está a serviço da lei, que utiliza técnicas e conceitos químicos que contribuem de forma única às necessidades da comunidade científica e jurídica nas investigações criminais (BELL, 2009; ROSA et al., 2015).

O profissional forense trabalha com o objetivo de esclarecer todos os aspectos relacionados a um determinado crime, mas seu maior desafio é identificar o(s) autor(es) envolvido(s) no delito, bem como descartar os suspeitos da cena do crime. Para tal, faz uso de técnicas de identificação humana, a partir de materiais encontrados no local do crime, como um simples fio de cabelo, amostras de sangue e impressões digitais (SEBATIANY et al., 2013).

2.4.1. Impressão digital

Um dos vestígios físicos mais importantes das investigações criminais são as impressões digitais, pois se apresentam como características únicas de cada indivíduo e não sofrem alterações ao longo da vida. As impressões digitais são ferramentas essenciais para solucionar crimes e contribuem para identificar culpados e inocentar suspeitos (PEIXOTO & RAMOS, 2010; CADD, 2015).

A impressão digital consiste em um padrão que é obtido pelas cristas papilares presentes nas polpas dos dedos (BOSE & KABIR, 2017). As cristas papilares, por sua vez, são conhecidas como cristas de fricção, pois nos ajudam a segurar os objetos que tocamos. Quando qualquer superfície é pressionada com as pontas dos dedos, uma marca é deixada sobre ela e essa é denominada de impressão digital (BERTINO, 2012).

Essas marcas deixadas nas superfícies como uma impressão da morfologia das cristas papilares e sulcos interpapilares das pontas dos dedos podem ser classificadas como visíveis (impressões moldadas ou plásticas e impressões patentes) ou invisíveis (impressões latentes) (SARI et al., 2018) (Figura 5). As impressões digitais moldadas ou plásticas são facilmente reproduzidas utilizando materiais que decalcam as cristas e os sulcos das polpas dos dedos com detalhes, como por exemplo, o gesso, a argila e a cera. As impressões patentes são nítidas, de fácil observação e são reproduzidas utilizando materiais coloridos, como tinta, graxa e sangue. Por fim, as impressões latentes apresentam difícil reprodução e necessitam de métodos de revelação para serem visualizadas (PEIXOTO E RAMOS, 2010; MACEDO & CAMPOS, 2011).

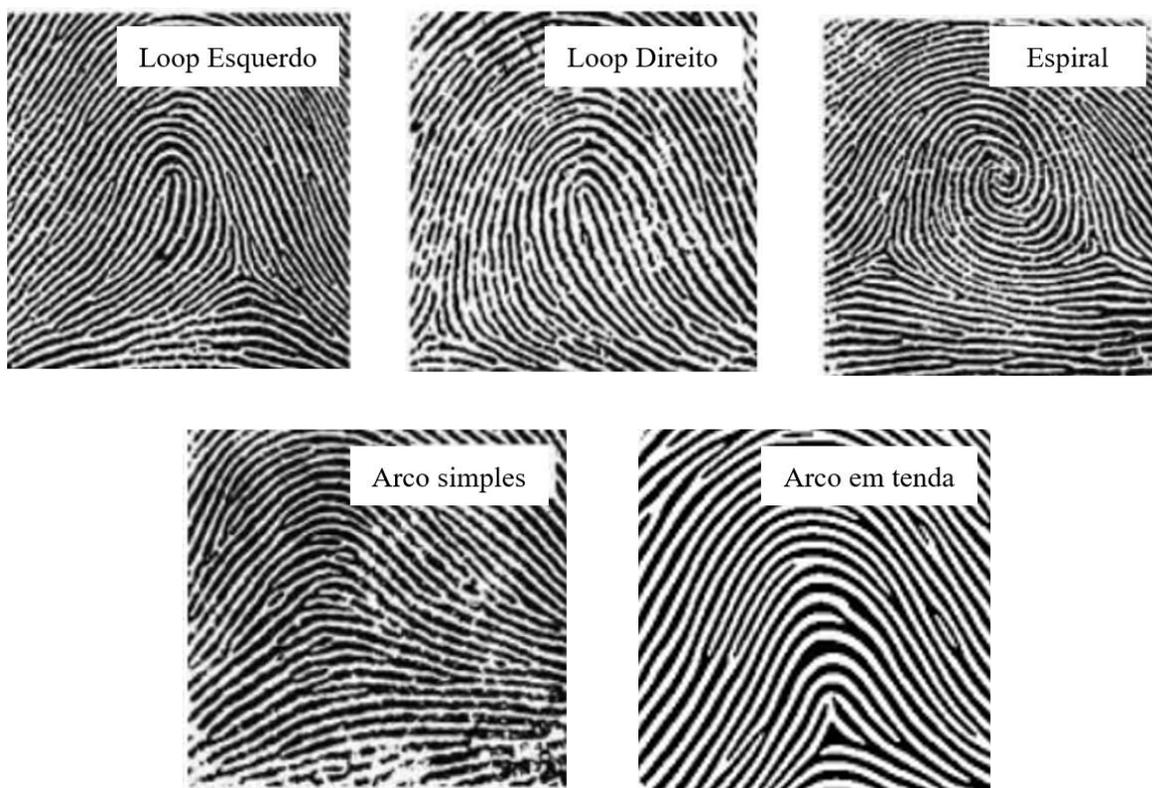
Figura 5- Classificação das impressões digitais: a) Impressões moldadas ou plásticas; b) Impressões patentes; c) Impressões latentes.



Fonte: Autora, 2021 – adaptado de Sari et al., 2018.

De acordo com a classificação de Henry, os padrões básicos das impressões digitais apresentam características de três tipos fundamentais: loop (presilha), espiral (verticilo) e arco. Esses três tipos são subdivididos em cinco classes: loop esquerdo (presilha interna), loop direito (presilha externa), espiral, arco simples e arco em tenda (Figura 6). Cerca de 65% da população total tem loops, 30% têm espirais e 5% têm arcos (MRIDULA & PRIYANKA, 2014; BOSE & KABIR, 2017; DEY et al., 2019).

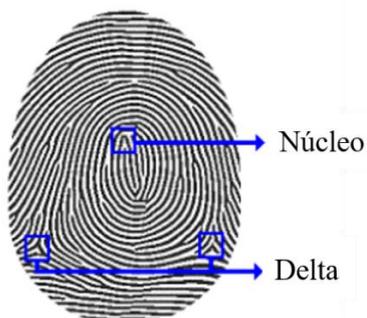
Figura 6- Principais padrões básicos característicos das impressões digitais.



Fonte: adaptado de Topaloglu, 2013.

Com exceção do padrão arcos simples, os padrões básicos apresentados na Figura 6 contêm pontos singulares, nomeadamente núcleo e delta, que são características globais da impressão digital. O núcleo é normalmente definido como o ponto central com a maior curvatura da crista, e o delta é a área onde há uma triangulação ou divisão das cristas, localizado na parte inferior da digital (TROTTER, 2007; PALMER et al., 2008) (Figura 7).

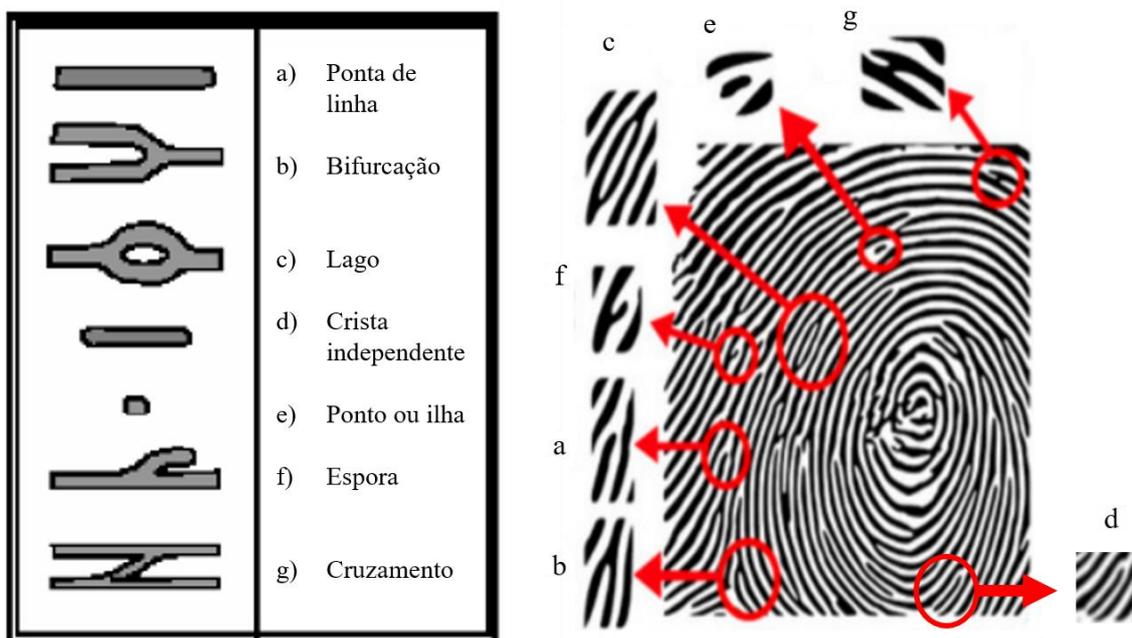
Figura 7- Pontos singulares presentes na impressão digital.



Fonte: adaptado de Mazi & Júnior, 2008.

Apenas a observação dos padrões básicos da impressão digital de um suspeito não é suficiente para fazer uma correspondência confiável entre uma impressão encontrada na cena do crime e um indivíduo, sendo então necessário obter mais informações acerca da impressão para realizar a identificação humana. Como já foi dito, cada indivíduo tem impressões digitais únicas que são resultantes da conexão de cristas papilares presentes nas polpas dos dedos. Essas cristas são formadas por uma combinação de pequenos detalhes, chamados de minúcias ou pontos característicos (Figura 8). O reconhecimento, a quantidade e a localização desses detalhes contribuem para a identificação de uma impressão digital de forma confiável (BERTINO, 2012).

Figura 8- Minúcias que podem estar presentes em uma impressão digital.



Fonte: Autora, 2021 – adaptado de Palmer et al., 2008.

Compreender a composição química do resíduo da impressão digital é importante para entender a forma como produtos químicos utilizados como reveladores de IDLs reagem com esses ocasionando a visualização. A composição de impressões digitais consiste em constituintes químicos provenientes de fontes endógenas e/ou exógenas. De modo geral, os constituintes endógenos são secreções naturais, excretados por glândulas que estão presentes no corpo humano, eliminados na superfície da pele por meio dos poros. Já os constituintes exógenos serão todos aqueles existentes no ambiente e que de algum modo teve contato com as cristas papilares do indivíduo como, por exemplo, resíduos de

produtos de higiene pessoal, cosméticos e poeira (PEIXOTO & RAMOS, 2010; FRIESEN, 2015).

Estudos mostram que os constituintes químicos oriundos das fontes endógenas são derivados das glândulas sudoríparas (écrina e apócrina) e glândulas sebáceas (YAMASHITA & FRENCH, 2012). Cada glândula excreta uma mistura ligeiramente diferente de componentes químicos inorgânicos e orgânicos (Tabela 1). Geralmente, as glândulas écrinas produzem uma secreção (suor) que é principalmente água, mas contém muitos compostos em pequenas quantidades. As outras duas glândulas excretam substâncias lipofílicas gordurosas e cerosas (FRIESEN, 2015).

Tabela 1- Relação entre as principais substâncias presentes no suor humano e as glândulas excretoras.

Glândulas	Constituintes	
	Inorgânicos	Orgânicos
<i>Sudoríparas</i> (<i>Écrinas e Apócrinas</i>)	Água (99 %)	Uréia
	Íons metálicos	Creatinina
	Cloretos	Colina
	Sulfatos	Ácido Úrico / láctico
	Fosfatos	Açúcares
	Amônia	Aminoácidos / Proteínas
	Ferro	Colesterol
<i>Sebáceas</i>	-	Glicerídeos
	-	Ácidos Graxos
	-	Ésteres de cera
	-	Esqualeno

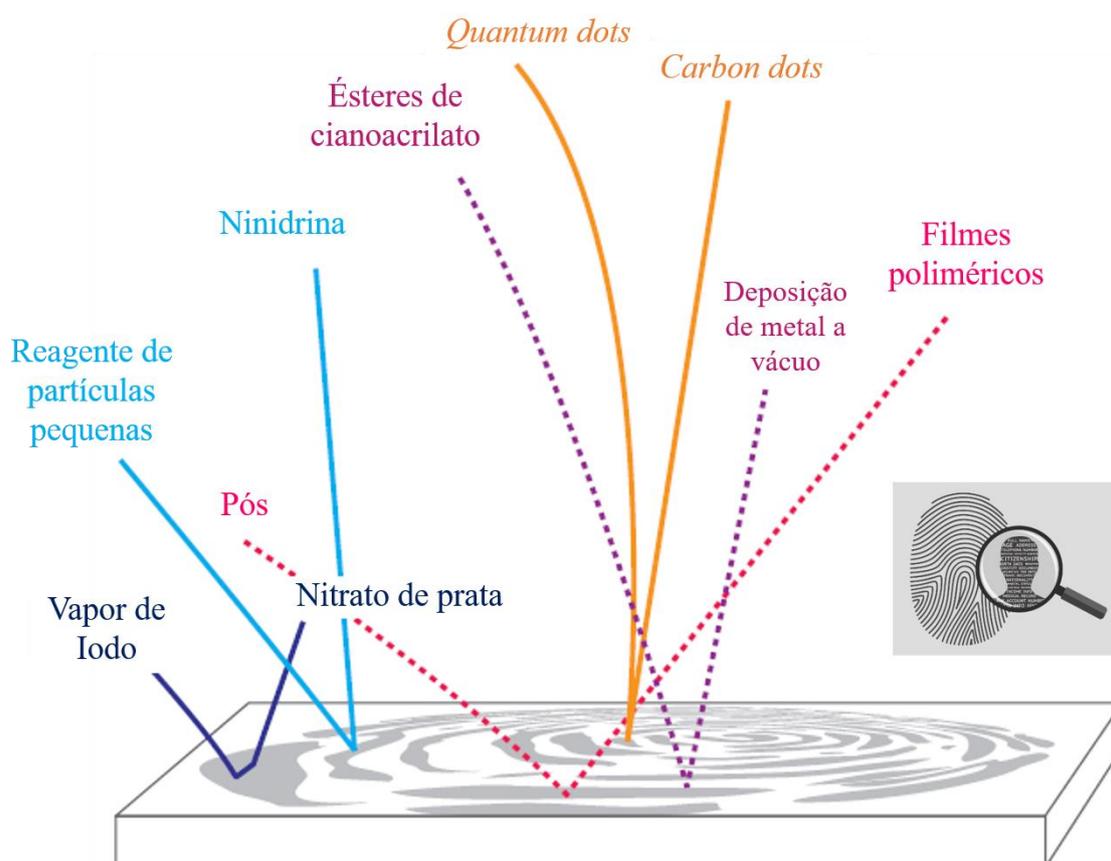
Fonte: Chemello, 2006; Yamashita & French, 2012; Sodhi & Kaur, 2016.

2.4.2. Revelação de impressões digitais latentes

A revelação de IDLs é realizada utilizando uma ampla faixa de métodos físicos, químicos e físico-químicos que estão disponíveis na literatura (Figura 9). Entre esses métodos, podem ser citados como mais conhecidos e utilizados aqueles que fazem o uso de pó (método físico), do reagente químico ninidrina (método químico) e do cianoacrilato (método físico-químico) (LEE & GAENSSLEN, 2001). A escolha do método irá depender

de alguns fatores, como: natureza da superfície, doador e tempo de vida da IDL, entre outros. É importante ressaltar que não existe um método ideal para cada situação, mas existem métodos que são mais promissores e permitirão melhores resultados de revelação em determinadas situações e isso levará o profissional responsável pela análise a fazer a melhor escolha (PEIXOTO & RAMOS, 2010). Na Tabela 2 está apresentado as principais vantagens e desvantagens de utilizar os principais métodos convencionais para a revelação de IDLs.

Figura 9- Métodos utilizados para a revelação de impressões digitais.



Fonte: Autora, 2021 – adaptado de Bell, 2009.

Tabela 2- Comparação entre os principais métodos convencionais para a revelação de impressões digitais latentes.

Métodos	Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Pó	Vidro, plástico, cerâmica, metal	- Método simples e rápido - Uso no local	- Método destrutivo - Necessário profissional treinado (Para escolha do pó e aplicação) - Requer impressões digitais recentes
Ninidrina	Papel	- Alto contraste (Impressão azul/roxo)	- Reação lenta (24 horas de espera)
Éster de cianoacrilato	Plástico, metal, vidro, madeira	- Ampla faixa de aplicação	- Tóxico - Método Destrutivo
Nitrato de prata	Papel, madeira, isopor	- Alto contraste (Impressão preta/marrom)	- Revelação desaparece após um tempo, necessário fotografar imediatamente
Vapor de iodo	Papel, vidro, plástico, madeira	- Rápido - Método não destrutivo	- Tóxico - Impressão acastanhada (desbota rapidamente), necessário fotografar imediatamente

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

2.4.3. Revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica

Ao longo do século XX, pesquisas relacionadas com o desenvolvimento de técnicas para revelar IDLs em uma ampla faixa de superfícies foram realizadas (BERESFORD & HILLMAN, 2010). Em superfícies metálicas, particularmente, há dificuldades nos processos de revelação e devido a isso é de grande interesse o desenvolvimento de novos métodos para tal finalidade, uma vez que o número de crimes com armas de fogo e faca tem aumentado nos últimos anos e esses são constituídos por materiais metálicos, como o latão (em estojos de munição deflagrados e não deflagrados) e o aço inoxidável (em lâminas de faca). Além desses objetos, existem outros materiais metálicos que podem estar

presentes em cenas de crime, como maçanetas de portas e grades metálicas (WIGHTMAN et al., 2015; BLEAY et al., 2019).

Os métodos convencionais mais empregados para a revelação de impressão digital latente sobre superfície metálica consiste na pulverização de pó (fluorescentes, magnéticos e regulares ou termoplásticos) e na vaporização de ésteres de cianoacrilato (sendo o cianoacrilato de etila o mais utilizado) (GODDARD et al., 2010; SAPSTEAD et al., 2015; FRIESEN, 2015) (Tabela 3). De acordo com Sapstead e colaboradores (2015), o reagente em pó ao ser pulverizado sobre a impressão digital, atua interagindo com os seus resíduos por aderência física. O éster de cianoacrilato, por sua vez, interage com os resíduos da impressão digital latente como uma supercola após ser vaporizado, revelando-a, podendo ainda ser utilizado posteriormente corantes fluorescentes, como o *Basic Yellow 40* e a Rodamina 6G, com o intuito de melhorar a revelação. Com o avanço das pesquisas, métodos não convencionais para revelar IDLs em superfícies metálicas foram desenvolvidos, entre eles o uso de reagente de partículas pequenas, a deposição de metal a vácuo, uso de nanopartículas fluorescentes e a eletrodeposição de filmes poliméricos.

O método em que se utiliza reagente de partículas pequenas (dissulfeto de molibdênio, dióxido de titânio, óxido de zinco, carbonato de zinco etc.) é direcionado para a detecção de IDLs em superfícies molhadas não porosas. Decorre da aderência física das partículas desses reagentes (suspensas em um surfactante) com os resíduos oleosos da impressão digital latente (FRIESEN, 2015; MADKOUR et al., 2017). De acordo com Dhall e colaboradores (2013), o reagente de pequenas partículas é eficaz, mas tem sua eficiência melhorada quando utilizado com corantes fluorescentes, pois aumenta o contraste e a visibilidade.

A deposição de metal a vácuo é um método de alto custo que foi desenvolvido para revelar IDLs em superfícies não porosas, como o plástico e o metal. Possui como vantagem a revelação de impressões digitais antigas. De forma similar ao reagente de partículas pequenas, esse método funciona por meio da aderência física do vapor do metal com os resíduos da impressão digital latente. De modo geral, tem-se a deposição de ouro sobre toda a superfície (as partículas de ouro que ficam sobre o resíduo da impressão digital são absorvidas pelo resíduo) seguida da deposição de zinco (o zinco se liga ao ouro presente nos sulcos da impressão digital, o fundo é manchado de zinco e a impressão se destaca como um negativo) (JONES et al., 2001; FRIESEN, 2015).

Recentemente, métodos baseados em nanotecnologia têm sido aplicados para a revelação de IDLs. O uso de *quantum dots* (QDs) à base de cádmio, como o sulfeto de

cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe) e seleneto de cádmio (CdSe), tem se mostrado eficiente para a revelação de digitais em superfícies porosas e não porosas (AYUDHAYA et al., 2014). Contudo, questões relacionadas com a toxicidade associada aos metais potencialmente tóxicos são preocupantes. A fim de tornar o método biocompatível, pode-se utilizar QDs livres de metais potencialmente tóxicos, como os *carbon dots* (CDs). Esses materiais atuam interagindo com os resíduos da impressão digital e a fluorescência aumenta o contraste entre as cristas da impressão digital latente e o substrato (CHEN et al., 2017; SHAHBAZI et al., 2020).

O método utilizado neste trabalho para revelar IDLs em superfícies metálicas, especificamente no aço inoxidável, é baseado na deposição eletroquímica de filmes poliméricos. Consiste em um método inovador para biometria forense, relatado pela primeira vez por Bersellini e colaboradores (2001), no qual o filme polimérico (polipirrol) é depositado na superfície metálica (nos sulcos da impressão digital) e não interage com os resíduos das cristas da digital, resultando em um padrão negativo da impressão digital original, revelando-a. Desde então, já existem alguns trabalhos descritos na literatura que fazem o uso desse método, como aqueles desenvolvidos por Beresford & Hilmann (2010) (polianilina), Beresford e colaboradores (2012) (polianilina e PEDOT), Hilmann & Brown (2012) (PEDOT), Sapstead e colaboradores (2013) (PEDOT e polipirrol) e Costa e colaboradores (2020²) (PEDOT).

Neste trabalho, fez-se o uso de quatro diferentes filmes poliméricos derivados de polipirrol e estendeu-se esse conceito para filmes de copolímero, cuja variação composicional proporciona maior oportunidades para otimizar o contraste visual com a superfície.

Tabela 3- Comparação entre os métodos convencionais mais empregados para a revelação de impressões digitais latentes em superfície metálica.

Métodos	Vantagens	Desvantagens	Referências
Pulverização de pó	<ul style="list-style-type: none"> - Método simples e rápido; - Uso no local. 	<ul style="list-style-type: none"> - Método destrutivo; - Necessário profissional treinado (Para escolha do pó e aplicação); - Requer impressões digitais recentes. 	<ul style="list-style-type: none"> Liu et al., 2009; Girelli et al., 2015; Madkour et al., 2017; Balsan et al., 2019.
Éster de cianoacrilato	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizado em todos os tipos de metais. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tóxico; - Método Destrutivo; - Pode ser necessário utilizar reagentes fluorescentes; - Requer impressões digitais recentes. 	<ul style="list-style-type: none"> Girelli et al., 2015; Bumbrah, 2017; Madkour et al., 2017; Christofidis et al., 2018.
Eletrodeposição polimérica (Utilizado neste trabalho)	<ul style="list-style-type: none"> - Rápido; - Método não destrutivo; - Variedade de cores (Alto contraste); - Baixo custo; - Não é tóxico; - Superfícies molhadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Objetos metálicos pequenos; - Superfície condutora. 	<ul style="list-style-type: none"> Beresford & Hillman, 2010; Hillmann & Brown, 2012; Beresford et al., 2012; Sapstead et al., 2013; Costa et al., 2020^{1,2}.

Fonte: elaborado pela autora, 2021

3. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de pesquisas visando à síntese e aplicação de polímeros conjugados vem se mostrando uma alternativa para obtenção de materiais com características que sejam iguais ou capazes de substituir os materiais inorgânicos e que possuam baixo custo, flexibilidade e leveza (XIAO et al., 2007; NOGUEIRA, 2010). Além disso, estudos recentes têm mostrado a importância do uso dos polímeros conjugados na Química Forense (BERESFORD & HILMANN, 2010; HILLMAN & BROWN, 2012; BERESFORD et al., 2012).

No grupo de pesquisa de Eletroquímica da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) já foram desenvolvidos trabalhos de síntese e caracterização de polímeros conjugados para aplicação em dispositivos eletrocromáticos (SILVA et al., 2012; ALMEIDA et al., 2013; ALMEIDA et al., 2014; NETO et al., 2020; NETO et al., 2021; CANTALICE et al., 2021). Recentemente, alguns trabalhos têm sido realizados na área de química forense para identificação de IDLs, com a síntese de polímeros conjugados, como derivados de polianilina, PEDOT e polipirrol (ASSIS et al., 2017; COSTA et al., 2020¹; COSTA et al., 2020²; MAZZINI JÚNIOR et al., 2020).

Entretanto, ainda é um desafio o design e a síntese de novos monômeros não comerciais que sejam solúveis em água e possibilitem a obtenção de novos polímeros que se apresentem com ótimo contraste visual entre a impressão digital e a superfície metálica, melhorando, portanto, a sua visualização e confronto. É importante que os monômeros sejam solúveis em água porque em meio aquoso não ocorre a lavagem dos resíduos sebáceos da impressão digital, preservando-as integralmente.

Sendo assim, torna-se interessante a síntese e polimerização (via eletroquímica) de monômeros derivados de pirrol contendo grupos hidrofílicos (como ácido carboxílico e sulfonato) que auxiliam na solubilidade desses materiais em meio aquoso, e também com o grupo éster que auxilia a minimizar reações secundárias provenientes de grupos carboxílicos e sulfonatos, com o intuito de obter materiais visando à aplicação em química forense (reveladores de IDLs).

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar novos monômeros derivados de pirrol visando obter novos polímeros conjugados via polimerização eletroquímica para aplicação em química forense.

4.2. Objetivos Específicos

✓ Sintetizar novos monômeros derivados de pirrol, nomeadamente: ácido 4-(pirrol-1-il)butanóico (PyBut Sint), Éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila (Éster PyBut) e sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio (PySSO₃Na);

✓ Polimerizar eletroquimicamente os novos monômeros sintetizados e o monômero comercial Ácido 4-(Pirrol-3-il)butanóico (PyBut Com) em superfícies metálicas visando à revelação de IDLs por meio das técnicas de cronoamperometria e cronopotenciometria;

✓ Avaliar a qualidade das IDLs reveladas utilizando o sistema de classificação de Bandey, o software *Griaule Forensic Fingerprint* e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5. EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química Orgânica Aplicada a Materiais e Composto Bioativos (LMC) e no Laboratório de Eletroquímica, Polímeros e Ciências Forenses (LEPFor), ambos do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

5.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos deste trabalho foram adquiridos das seguintes empresas: Sigma-Aldrich, Dinâmica, Vetec, Synth e Acros Organics, todos com alto grau de pureza e confiabilidade (Para Análise, P.A.). Em duas das reações realizadas neste trabalho, foi necessário o uso de solventes anidro: o etanol (EtOH) e a *N,N*-dimetilformamida (DMF). O EtOH anidro foi obtido após secagem e destilação de etanol etílico P.A. (ARMAREGO, 2017), enquanto que a DMF foi adquirida comercialmente anidro (99,8 %).

5.2. Métodos Cromatográficos: cromatografia em camada delgada (CCD) e coluna

Os métodos cromatográficos foram utilizados para acompanhar o desenvolvimento das reações (CCD), bem como para a purificação dos compostos sintetizados (coluna). As CCD foram realizadas utilizando placas cromatográficas de alumínio recobertas com sílica-gel 60 adquiridas da Merck, em tamanho 20x20 cm. A cromatografia em coluna, por sua vez, foi realizada utilizando sílica-gel 60 (0,063-0,200 mm), também adquiridas da Merck. Em ambos os métodos se utilizou como eluentes Hexano, Ciclohexano e Acetato de Etila (AcOEt).

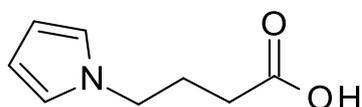
5.3. Métodos Espectroscópicos: Ressonância Magnética Nuclear e Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de RMN unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) foram realizados no Núcleo de Análises e Pesquisa em Ressonância Magnética Nuclear (NAPRMN) em um Espectrômetro Bruker 600 MHz ($B_0 = 14,0926$ T) equipado com sonda de detecção indireta de 5 mm. As amostras para análise foram preparadas com Clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e água deuterada (D_2O), adquiridos comercialmente pela Cambridge Isotope Laboratories.

Os espectros de FTIR foram realizados na Central Analítica no equipamento IR PRESTIGE – 21 (Shimadzu) com reflexão total atenuada (ATR).

5.4. Síntese dos monômeros

5.4.1. Síntese do ácido 4-(Pirrol-1-il)butanóico (PyBut Sint)



PyBut Sint

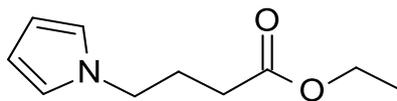
Em um balão de duas bocas de 50 mL adicionou-se uma solução de ácido acético glacial e água 1:1 (10 mL), acetato de sódio (2,0 g; 24,4 mmol) e o ácido γ -aminobutírico (0,515 g; 5,0 mmol). Colocou-se a reação sob agitação. Posteriormente, adicionou-se o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (1,0 mL; 7,7 mmol) gota a gota e manteve-se a reação sob refluxo, durante 50 min. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por CCD utilizando como eluente Hexano:AcOEt (7:3) e a revelação foi realizada com iodo. Ao fim da reação, a mistura reacional foi tratada com 3 x 20 mL de solução aquosa de bicarbonato de potássio (KHCO₃) 10 % (m/v) e extraída com 3 x 20 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), filtrada e concentrada no rotaevaporador. O material foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel utilizando como eluente Hexano:AcOEt (7:3) e após a purificação foi obtido 0,596 g (3,9 mmol) de um óleo amarelado que corresponde a 78,0 % de rendimento. O produto obtido foi posteriormente analisado por RMN ¹H/¹³C (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio/Carbono) e FTIR.

RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6,64 (t, $J= 2,07$ Hz, 2H); 6,15 (t, $J= 2,07$ Hz, 2H); 3,95 (t, $J= 6,78$ Hz, 2H); 2,32 (t, $J= 7,17$ Hz, 2H); 2,08 (q, $J= 7,02$ Hz, 2H).

RMN ¹³C (150 MHz), δ (ppm): 178,0; 120,5; 108,3; 48,3; 30,5; 26,4.

FTIR (ATR, cm⁻¹): 3100, 2931, 1695, 1500, 1090, 721.

5.4.2. Síntese do éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila (Éster PyBut)



Éster PyBut

Em um balão de 10 mL adicionou-se o ácido PyBut Sint (0,1 g; 0,654 mmol) e o EtOH anidro (1 mL). Colocou-se a solução sob agitação e em banho de gelo. Após arrefecer a solução a 0 °C, adicionou-se o cloreto de tionila (1 mL; 13,7 mmol) lentamente em cinco porções de volumes iguais em intervalos de cinco minutos, mantendo-se a agitação. Logo após as adições, o banho de gelo foi removido e manteve a reação durante 2 horas à temperatura ambiente sob atmosfera de argônio. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por CCD utilizando como eluente ciclohexano:AcOEt (7:3) e a revelação foi realizada com iodo. Após as 2 horas, a reação foi finalizada e o etanol foi removido no rotaevaporador. O material foi purificado por meio de recristalização com etanol anidro a quente e após a purificação obteve-se 0,127 g (0,7 mmol) de um óleo avermelhado que corresponde a 94,0 % de rendimento. O produto obtido foi posteriormente analisado por RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ e FTIR.

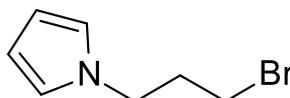
RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6,64 (t, $J= 2,02$ Hz, 2H); 6,15 (t, $J= 2,02$ Hz, 2H); 4,14 (q, $J= 7,18$ Hz, 2H), 3,95 (t, $J= 6,90$ Hz, 2H); 2,26 (t, $J= 7,18$ Hz, 2H); 2,08 (q, $J= 7,18$ Hz, 2H), 1,25 (t, $J= 7,18$ Hz, 3H).

RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm): 172,8; 120,5; 108,2; 60,5; 48,5; 31,0; 26,7; 14,2.

FTIR (ATR, cm^{-1}): 3100, 2931, 1735, 1500, 1090, 721.

5.4.3. Síntese do S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio (PySSO_3Na)

5.4.3.1. Síntese do intermediário 1-(3-bromopropil)pirrol (BrPy)



BrPy

Em um balão de duas bocas de 50 mL adicionou-se uma solução de ácido acético glacial e água 1:1 (10 mL), acetato de sódio (2,0 g; 24,4 mmol) e hidrobrometo de 3-

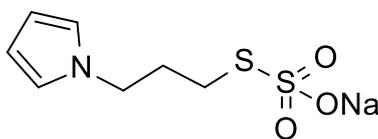
bromopropilamina (2,53 g; 11,6 mmol). Colocou-se a reação sob agitação. Posteriormente, adicionou-se o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (1,5 mL; 11,5 mmol) gota a gota e manteve-se a reação sob refluxo, durante 1 hora e 30 min. O desenvolvimento da reação foi acompanhado por CCD utilizando como eluente ciclohexano:AcOEt (7:3) e a revelação foi realizada com iodo. Ao fim da reação, a mistura reacional foi tratada com 3 x 30 mL de solução aquosa de KHCO_3 10% (m/v) e extraída com 3 x 30 mL de clorofórmio (CHCl_3). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), filtrada e concentrada no rotaevaporador. Foi obtido 0,505 g de um óleo amarelado que não foi submetido à purificação por cromatografia em coluna. O produto obtido foi posteriormente analisado por RMN 1D ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$), 2D (Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC), Heteronuclear Multiple Bond Coherence (HMBC)) e FTIR.

RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6,67 (t, $J= 2,02$ Hz, 2H); 6,16 (t, $J= 2,02$ Hz, 2H); 4,08 (t, $J= 6,48$ Hz, 2H), 3,31 (t, $J= 6,16$ Hz, 2H); 2,26 (q, $J= 6,27$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm): 120,6; 108,4; 47,0; 34,2; 30,3.

FTIR (ATR, cm^{-1}): 3100, 2931, 1500, 1245, 1090, 721, 630.

5.4.3.2. Síntese do sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil) sulfotioato de sódio (PySSO₃Na)



PySSO₃Na

Em um balão de 50 mL adicionou-se o BrPy (0,150 g; 0,79 mmol) e DMF anidro (20 mL) sob atmosfera de argônio. Colocou-se a solução sob agitação. Em seguida, adicionou-se uma solução de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) (0,282 g; 1,14 mmol) e H_2O destilada (2,25 mL). A mistura reacional foi agitada a 60 °C, durante 6 horas, sob atmosfera de gás argônio. Ao fim, a reação foi resfriada à temperatura ambiente e esperou-se o precipitado formado decantar por aproximadamente 1 hora. Em seguida, fez-se uma filtração para separar o precipitado da fase líquida (sobrenadante). A fase líquida foi rotaevaporada com tolueno para a retirada máxima de DMF. Foi obtido

0,169 g (0,7 mmol) de um sólido amarelado que corresponde a 88 % de rendimento em duas etapas, uma vez que o BrPy foi utilizado bruto. O produto obtido foi posteriormente analisado por RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ e FTIR.

RMN ^1H (600 MHz, D_2O), δ (ppm): 6,75 (t, $J= 2,06$ Hz, 2H); 6,08 (t, $J= 2,06$ Hz, 2H); 3,98 (t, $J= 6,65$ Hz, 2H), 2,90 (t, $J= 7,10$ Hz, 2H); 2,13 (q, $J= 7,02$ Hz, 2H).

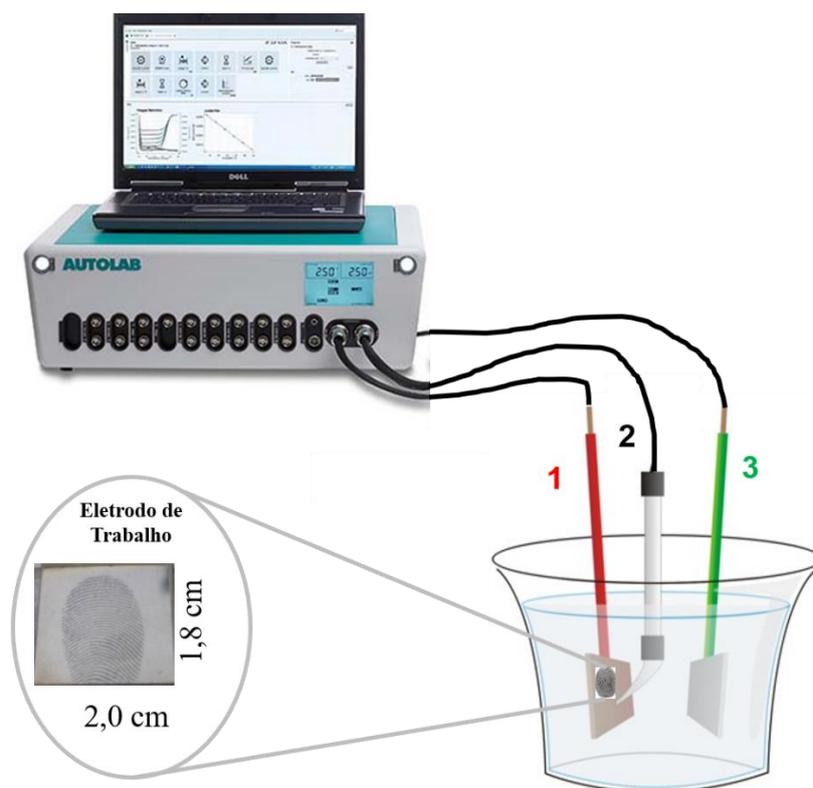
RMN ^{13}C (150 MHz), δ (ppm): 121,6; 107,7; 47,4; 31,9; 30,6.

FTIR (ATR, cm^{-1}): 3100, 2931, 1670, 1500, 1200, 1090, 1040, 800, 721, 637, 528.

5.5. Polimerização eletroquímica

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. A configuração do sistema utilizado para a eletrodeposição (Figura 10) consiste em uma cela eletroquímica com um único compartimento de três eletrodos imersos na solução de trabalho (monômero + eletrólito). Os três eletrodos são: eletrodo de trabalho (placa de aço inoxidável), eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl saturado) e eletrodo auxiliar (Platina).

Figura 10- Representação de uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência (2) e eletrodo auxiliar (3) associados ao potenciostato.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

5.5.1. Eletrodos

Os eletrodos de trabalho utilizados nos processos de polimerização eletroquímica dos monômeros sintéticos e comercial foram placas metálicas de aço inoxidável. Antes de realizar a limpeza das placas inoxidáveis, um lado dessa foi totalmente recoberto com fita adesiva isolante e o outro lado foi demarcado de forma a manter 3,6 cm² de área eletroativa onde ocorre a deposição do filme polimérico.

As placas metálicas foram higienizadas da seguinte forma: 20 minutos imersos em uma solução de água e detergente, polimento com feltro umedecido com água e detergente para retirar qualquer vestígio de filme polimérico que tenha sido depositado em análises anteriores, lavagem com água, imersão em água destilada e posteriormente em álcool isopropílico, ambos por 20 minutos. Por fim, foram secas em lenços de papel macio e guardadas em ambiente fechado (COSTA et al., 2020¹).

5.5.1.1. Eletrodo de referência

O eletrodo de referência Ag/AgCl foi utilizado em todos os experimentos eletroquímicos deste trabalho. Esse fica guardado imerso em solução de cloreto de potássio (KCl) saturada adquirida da Metrohm. Antes e após o uso nas análises eletroquímicas o eletrodo foi lavado com água destilada (COSTA et al., 2020¹).

5.5.1.2. Eletrodo auxiliar

Uma placa de platina foi utilizada como eletrodo auxiliar nos experimentos eletroquímicos. Para a limpeza dessa, é necessário polir com um feltro umedecido com alumina e, em seguida, realizar a lavagem com água destilada e secar com lenço de papel macio (COSTA et al., 2020¹).

5.5.1.3. Aplicação das IDLs

As amostras de IDL foram aplicadas no eletrodo de trabalho por uma mulher (28 anos) de forma livre e esclarecida, conforme normatizações éticas. Para tal, foi pedido que a doadora realizasse a higienização das mãos com água e detergente e, em seguida, o dedo indicador foi passado em partes oleosas do seu corpo, como testa e nariz, de forma a coletar resíduos sebáceos para posteriormente realizar a aplicação nas placas inoxidáveis por meio de um contato com pressão mínima por um curto período de tempo (1 – 2s). Após aplicação, as placas foram guardadas em ambientes fechados e utilizadas após 48 horas

para a eletrodeposição dos filmes poliméricos (COSTA et al., 2020¹). Um total de 78 amostras foram reveladas durante todo o trabalho.

5.5.2. Eletrodeposição

Para a eletrodeposição dos filmes poliméricos de todos os monômeros utilizados neste trabalho, preparou-se 10 mL de uma solução aquosa contendo o monômero 0,01 mol L⁻¹ e o perclorato de lítio (LiClO₄) 0,1 mol L⁻¹. Essa foi mantida em banho ultrassônico por 30 minutos para completa solubilização e, em seguida, colocada na cela eletroquímica juntamente com os eletrodos.

Os filmes poliméricos foram depositados usando o método galvanostático, aplicando a técnica de cronopotenciometria, com densidade de corrente de 5 a 10 mA cm⁻² e o método potenciodinâmico, aplicando a técnica de cronoamperometria, com potencial entre 1,25 e 1,7 V vs Ag/AgCl, KCl_{sat}. Em ambos os métodos os filmes foram obtidos em um período de tempo que variou entre 25 e 300 s (COSTA et al., 2020¹).

5.5.3. Análise das IDLs

As imagens das IDLs reveladas por meio da polimerização eletroquímica dos monômeros foram analisadas utilizando a escala de Bandey (Tabela 4) e o software *Griaule Forensic Fingerprint* v.1.1 em parceria com o Setor Técnico-Científico da Polícia Federal em Alagoas. As imagens de MEV foram conduzidas em um microscópio Vega3 da Tescan Orsay Holding em colaboração com o Instituto Federal de Alagoas (IFAL) e analisadas com o software VEGA3 versão 4.2.28.0.

Tabela 4- Sistema de classificação usado por Bandey (2004) para determinar a qualidade dos detalhes das cristas da impressão digital revelada.

Grau	Comentários
0	Nenhuma revelação das cristas da impressão digital
1	Possui detalhes das cristas contínuos < 1/3
2	Detalhes das cristas contínuos = 1/3
3	Detalhes das cristas contínuos = 2/3
4	Revelação completa das cristas da impressão digital

Fonte: adaptado de BANDEY, 2004.

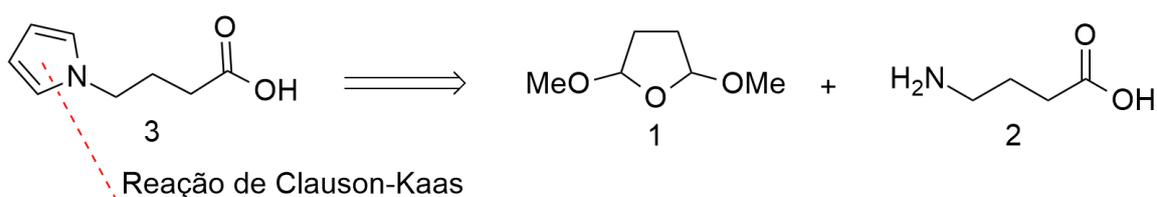
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese dos monômeros

6.1.1. Síntese do ácido 4-(Pirrol-1-il)butanóico (PyBut Sint)

Por meio da análise retrossintética (Esquema 3) do monômero PyBut Sint (**3**), foi visto que uma estratégia para a formação do anel pirrol presente neste monômero é uma reação de condensação entre uma amina primária (ácido γ -aminobutírico (**2**)) e o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (**1**). Essa reação é conhecida como Reação de Clauson-Kaas (COREY, 1991; SILVA et al., 2009).

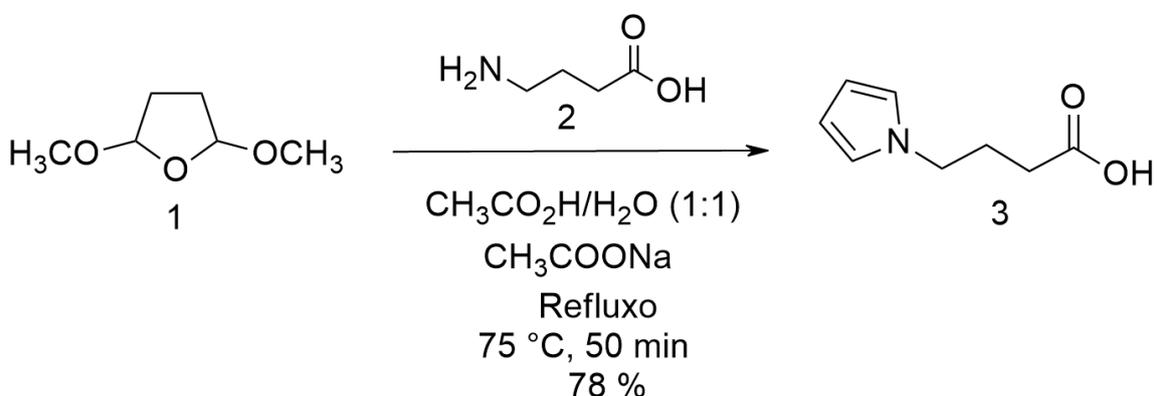
Esquema 3- Retrossíntese do monômero PyBut Sint.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

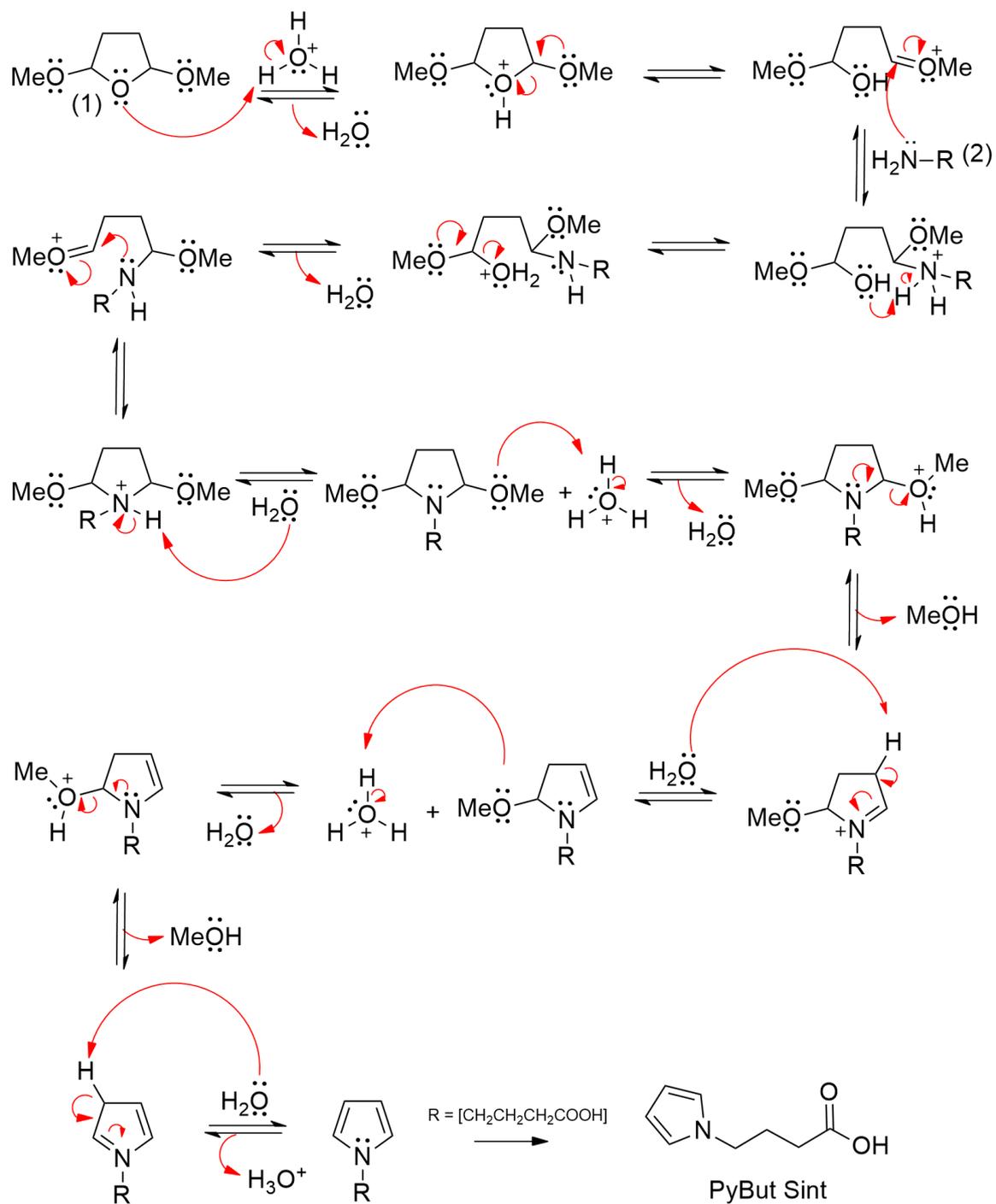
O ácido PyBut Sint (**3**) foi então sintetizado em uma única etapa por meio de uma reação de Clauson-Kaas que levou à formação de um óleo amarelado com um rendimento de 78 % após purificação por coluna cromatográfica (Esquema 4). O mecanismo proposto para a síntese desse monômero está representado no Esquema 5.

Esquema 4- Rota sintética do monômero PyBut Sint.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Esquema 5- Mecanismo proposto para a síntese do monômero PyBut Sint

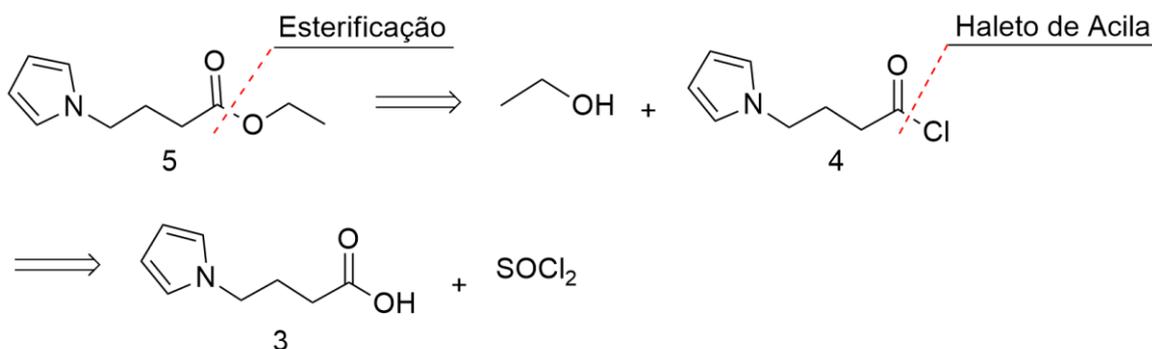


Fonte: adaptado de WANG, 2010.

6.1.2. Síntese do éster 4-(pirrol-1-il)butanoato de etila (Éster PyBut)

A análise retrossintética do monômero Éster PyBut (**5**) está apresentada no Esquema 6. Uma estratégia para a esterificação do ácido PyBut Sint (**3**) é a formação de um composto com o grupo cloreto de acila (**4**) proveniente de uma reação de acilação de **3** com cloreto de tionila (COREY, 1991; SETNER et al., 2018).

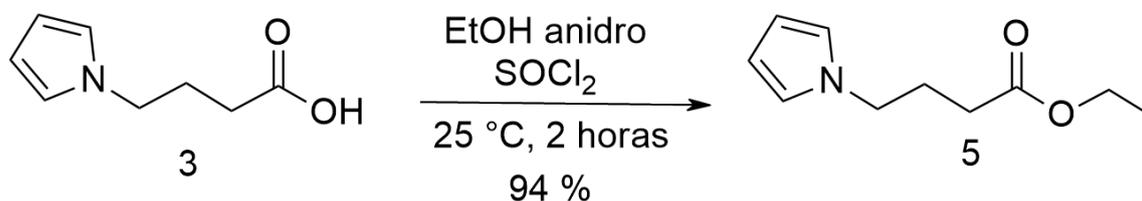
Esquema 6- Retrossíntese do monômero Éster PyBut.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

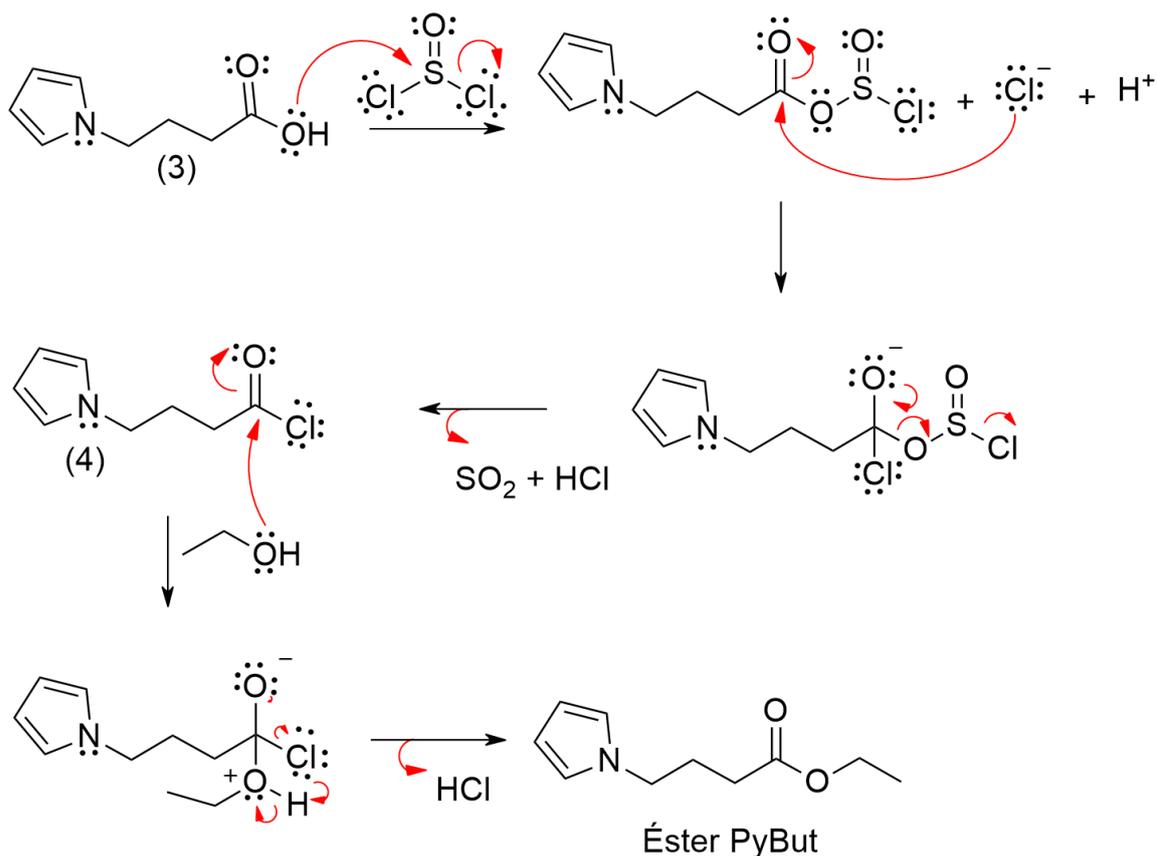
O Éster PyBut (**5**) foi então sintetizado por meio de uma reação entre o ácido PyBut Sint com cloreto de tionila e etanol anidro levando à formação de um óleo avermelhado com um rendimento de 94 % após recristalização com etanol a quente (Esquema 7). O mecanismo proposto para a síntese do Éster PyBut está representado no Esquema 8.

Esquema 7- Rota sintética do monômero Éster PyBut



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Esquema 8- Mecanismo proposto para a síntese do monômero Éster PyBut.

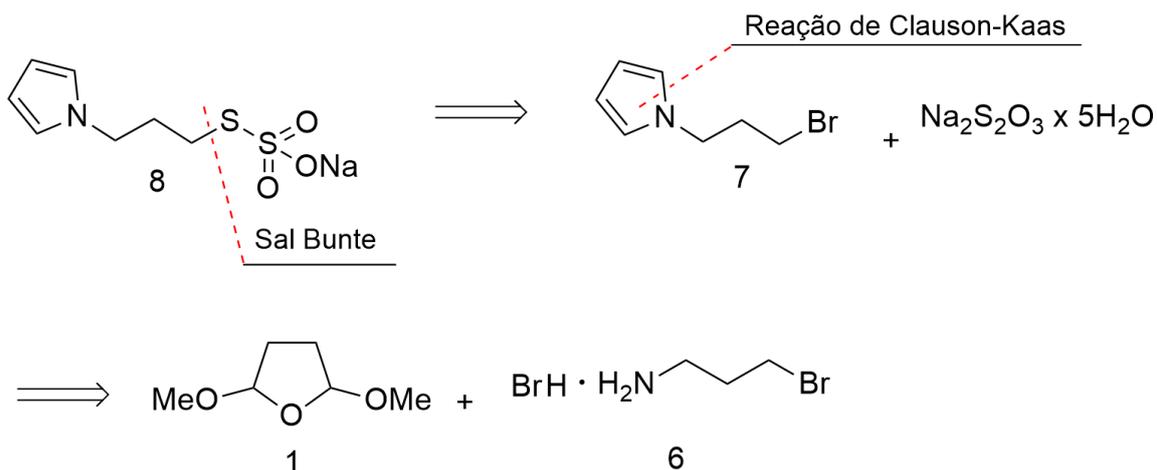


Fonte: adaptado de OUELLETTE & RAWN, 2018.

6.1.3. Síntese do sal Bunte S-(3-(pirrol-1-il)propil)sulfotioato de sódio (PySSO₃Na)

Pela análise retrossintética (Esquema 9) do monômero PySSO₃Na (8), foi visto que a formação desse sal, conhecido como sal de bunte, ocorre por meio da reação de um haleto de alquila com o tiosulfato de sódio (DISTLER, 1967; COREY, 1991; REEVES et al., 2014). Neste caso, o haleto de alquila utilizado foi o 3-bromopropilpirrol (7) proveniente de uma reação de Clauson-Kaas entre o 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (1) e a amina primária 6 (hidrobrometo de bromopropilamina).

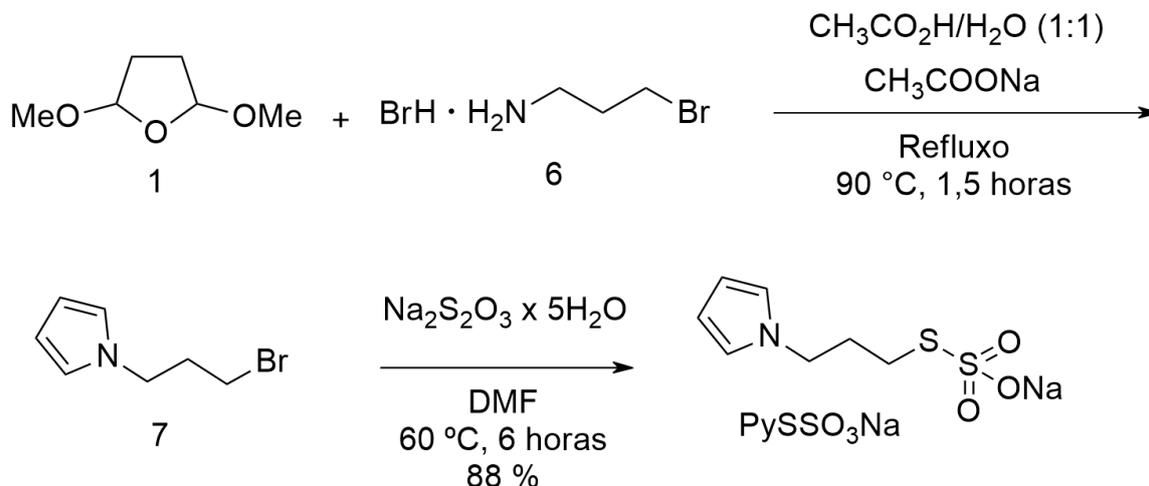
Esquema 9- Retrossíntese do monômero PySSO₃Na.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

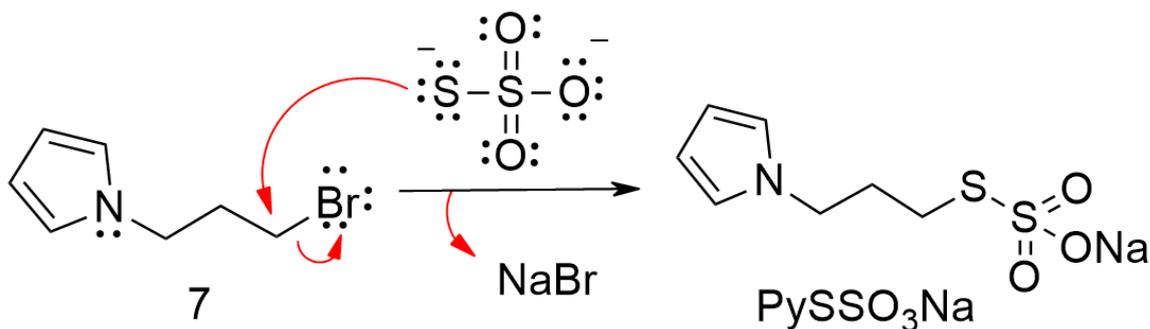
O PySSO₃Na (**8**) foi então sintetizado em duas etapas, em que a primeira etapa se tem a formação de um óleo amarelado (intermediário **7**). Logo após, fez-se a segunda etapa e obteve-se um sólido amarelo com um rendimento de 88 % referente a duas etapas (Esquema 10). O mecanismo proposto para a síntese desse monômero está representado no Esquema 11.

Esquema 10- Síntese do monômero PySSO₃Na



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Esquema 11- Mecanismo proposto para a síntese do monômero PySSO₃Na



Fonte: adaptado de WANG, 2010 & HAMLIN et al., 2018.

6.2. Caracterização dos monômeros sintetizados

Os compostos sintetizados (PyBut Sint, Éster PyBut, BrPy e PySSO₃Na) foram caracterizados por RMN e FTIR.

6.2.1. Caracterização do PyBut Sint

O monômero PyBut Sint foi analisado inicialmente por RMN ¹H. Os dados referentes ao espectro, como deslocamento químico (δ), multiplicidade dos sinais, constante de acoplamento (J) e valores de integração estão apresentados na Tabela 5. O espectro de RMN ¹H obtido a 600 MHz está representado na Figura 11.

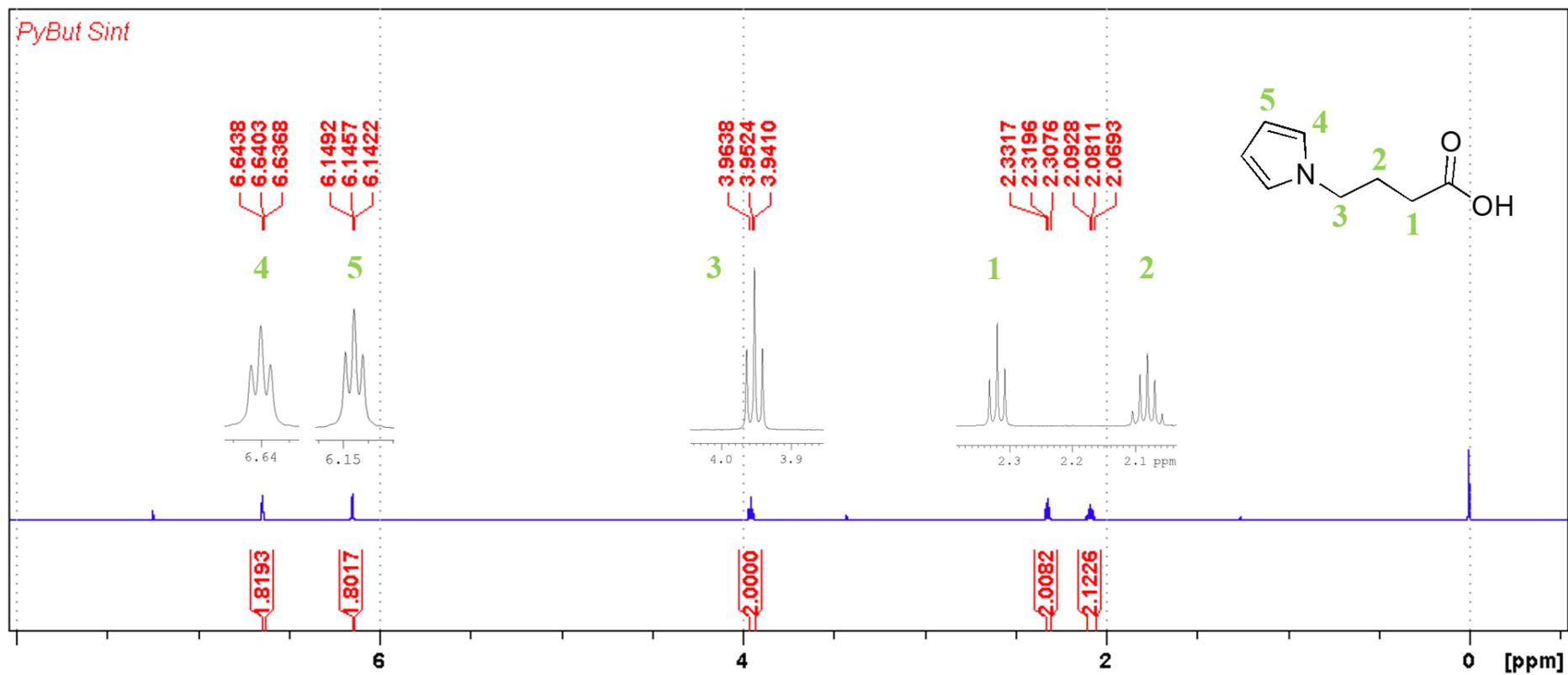
Tabela 5- Dados do espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do PyBut Sint

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico, δ (ppm)	Multiplicidade do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Integração do Sinal
H4	6,64	Tripleto, t	2,07	2H
H5	6,15	Tripleto, t	2,07	2H
H3	3,95	Tripleto, t	6,78	2H
H1	2,32	Tripleto, t	7,17	2H
H2	2,08	Quinteto, q	7,02	2H

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

O espectro de RMN ¹H apresenta sinais na região aromática (entre 6 e 7 ppm) e na região alifática (entre 2 e 4 ppm). Os sinais da região aromática são referentes aos hidrogênios (H4 e H5) dos grupos –CH– do anel pirrol. Esses desdobram-se em tripletos

devido ao acoplamento em *W* existente entre os hidrogênios do anel aromático. Os sinais da região alifática são referentes aos hidrogênios (H1, H2 e H3) pertencentes aos grupos metilênicos (CH₂) presentes na molécula. H1 e H3 acoplam somente com H2 resultando em sinais desdobrados como tripletos, enquanto que H2 acopla com H1 e H3, resultando em um quinteto. Os sinais de H3 e H1 estão mais desblindados por estarem próximos de grupos retiradores de elétrons, como o anel aromático e o grupo carboxílico, respectivamente (PAVIA et al., 2001).

Figura 11- Espectro de RMN ^1H do PyBut Sint (600 MHz)

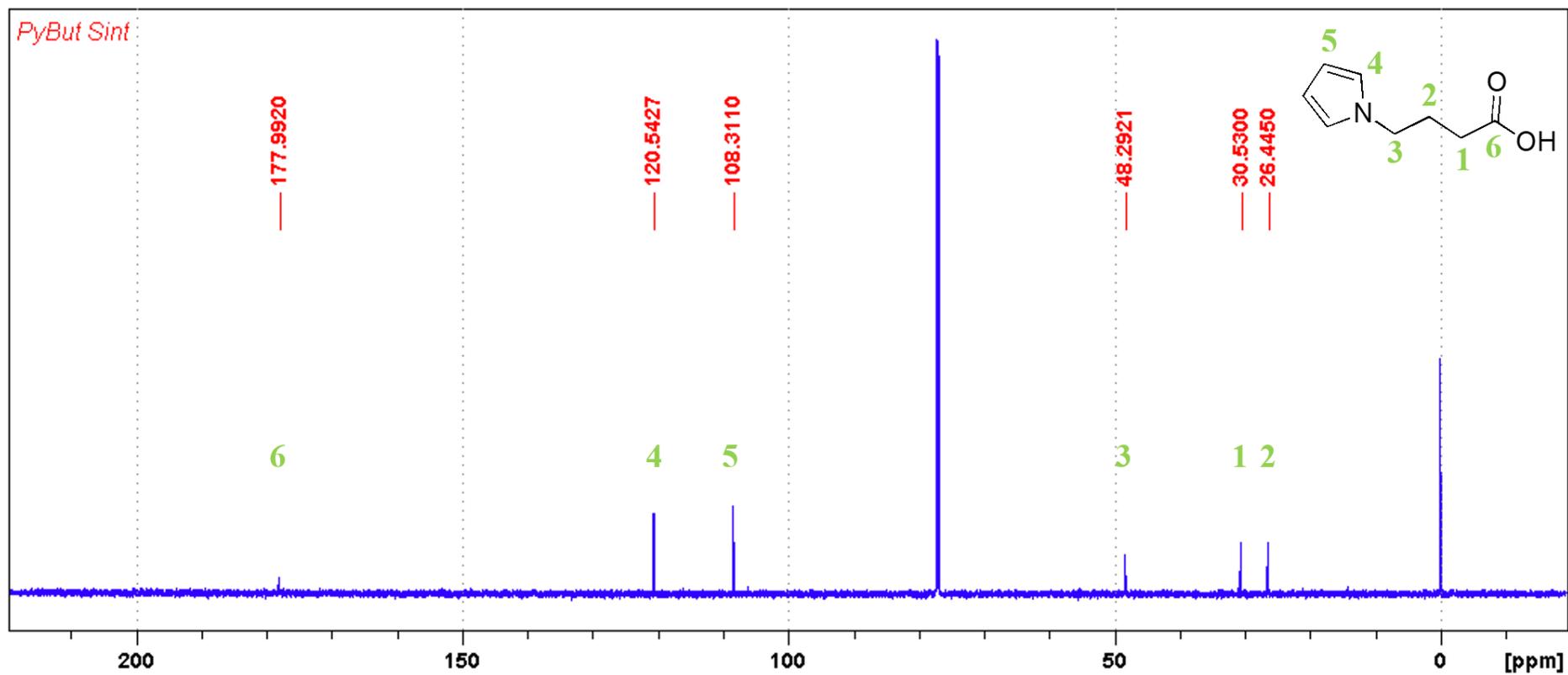
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Foi realizada também a análise de RMN ^{13}C para o monômero PyBut Sint e os valores de deslocamento químico fornecidos pelo espectro (Figura 12) estão dispostos na Tabela 6. Os sinais em 120,5 e 108,3 ppm são referentes aos carbonos aromáticos do anel pirrol, C4 e C5, respectivamente. O sinal referente ao C4 está mais desblindado que o sinal do C5 porque está diretamente ligado ao Nitrogênio, átomo mais eletronegativo que o Carbono. C2, C3 e C1 são os carbonos alifáticos da molécula e, portanto, são representados pelos sinais que estão entre 20 e 50 ppm. Dentre eles, o sinal do C3 é o mais desblindado, pois esse está diretamente ligado ao N do anel aromático. O sinal do C1 também está mais desblindado que o sinal do C2, porque está ligado diretamente ao carbono da carbonila (C6). O sinal do C6, por sua vez, tem deslocamento químico igual a 178,0 ppm e é o mais desblindado do espectro devido a esse grupo ser um retirador de elétrons.

Tabela 6- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do PyBut Sint

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)
C6	178,0
C4	120,5
C5	108,3
C3	48,3
C1	30,5
C2	26,4

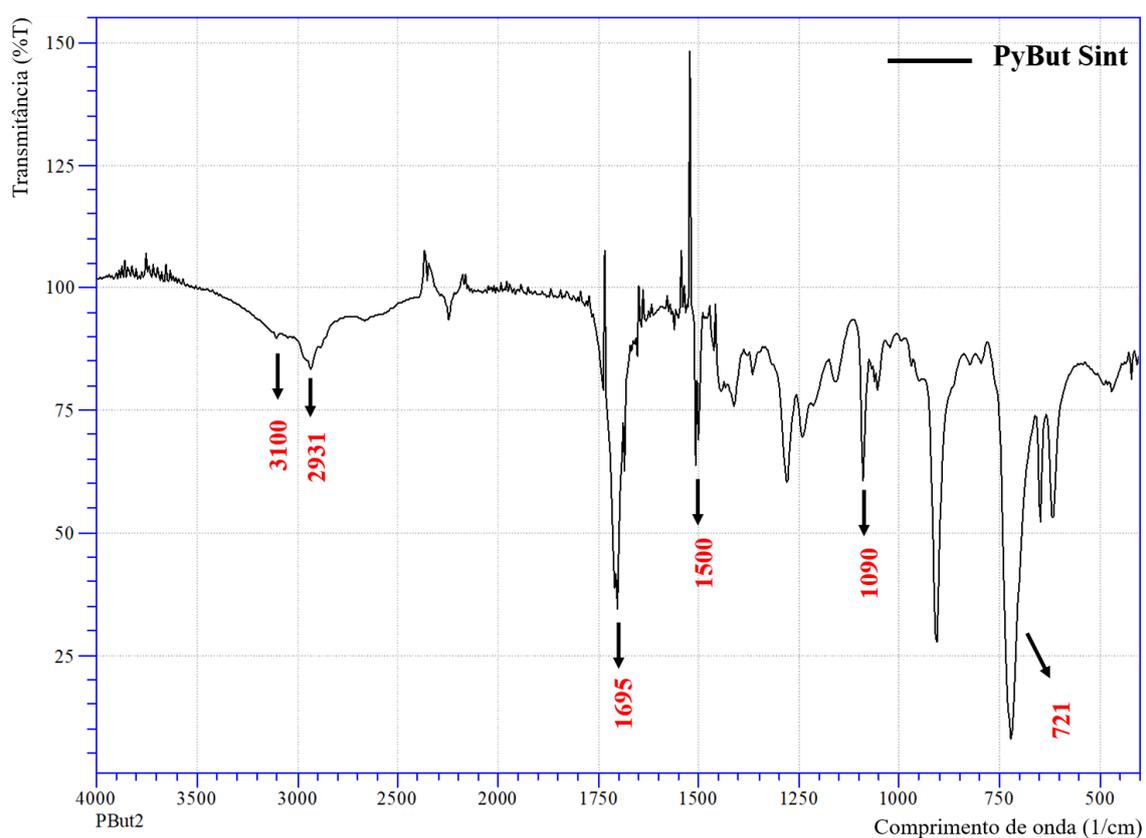
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 12- Espectro de RMN ^{13}C do PyBut Sint (150 MHz)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

A análise do espectro de FTIR (Figura 13) mostrou as bandas de absorção características dos principais grupos presentes na molécula e essas estão apresentadas na Tabela 7. Entre os valores das bandas de absorção características dos grupos presentes na molécula destaca-se as bandas em 3100 e 721 cm^{-1} que evidenciam a presença do anel pirrol referentes ao estiramento (ν) e deformação (δ) da ligação C-H, respectivamente. A banda em 2931 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos metilênicos, identificando a parte alifática da molécula. Por fim, em 1695 cm^{-1} tem-se a banda característica da carbonila do grupo carboxílico, confirmando assim a formação do produto.

Figura 13- Espectro de FTIR do PyBut Sint



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 7- Dados do espectro de FTIR do PyBut Sint

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
3100	ν C-H (Pirrol)
2931	ν_{as} C-H (CH ₂)
1695	ν C=O
1500	ν C=C
1090	ν C-N
721	δ C-H (Pirrol)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

6.2.2. Caracterização do Éster PyBut

O Éster PyBut foi analisado inicialmente por RMN ¹H. Os dados referentes ao espectro estão apresentados na Tabela 8. O espectro de RMN ¹H obtido a 600 MHz está representado na Figura 14.

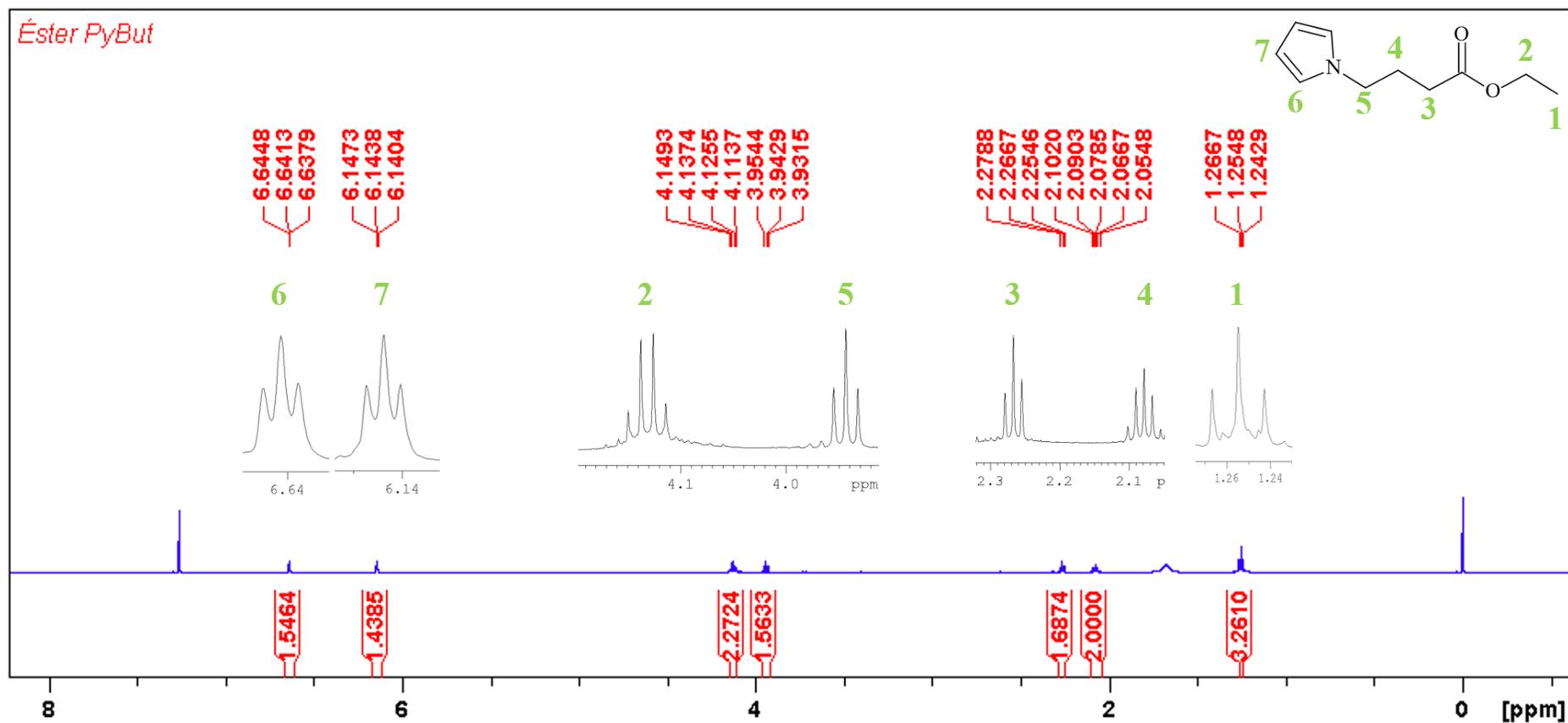
Tabela 8- Dados do espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do Éster PyBut

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)	Multiplicidade do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Integração do Sinal
H6	6,64	Tripleto, t	2,02	2H
H7	6,15	Tripleto, t	2,02	2H
H2	4,14	Quarteto, q	7,18	2H
H5	3,95	Tripleto, t	6,90	2H
H3	2,26	Tripleto, t	7,18	2H
H4	2,08	Quinteto, q	7,18	2H
H1	1,25	Tripleto, t	7,18	3H

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Como esperado, o espectro de RMN ¹H apresenta sinais na região aromática (entre 6 e 7 ppm) e na região alifática (entre 1 e 4,5 ppm). Os sinais da região aromática são referentes aos hidrogênios (H6 e H7) dos grupos –CH– do anel pirrol. Os sinais da região alifática são referentes aos hidrogênios (H2, H3, H4, H5) pertencentes aos grupos metilênicos (CH₂) presentes na molécula, bem como aos hidrogênios (H1) da metila. O

sinal do H2 é o mais desblindado, entre os sinais da parte alifática da molécula, porque está diretamente ligado ao átomo mais eletronegativo, o oxigênio, e por acoplar com os hidrogênios da metila, o sinal é desdobrado em um quarteto. Os sinais referentes aos H3 e H5 acoplam somente com H4 resultando em sinais desdobrados como tripletos, enquanto que o H4 acopla com H3 e H5, resultando em um quinteto. Os sinais de H5 e H3 estão mais desblindados que os sinais de H1 e H4 por estarem próximos de grupos retiradores de elétrons, como o anel aromático e o grupo carboxílico, respectivamente (PAVIA et al., 2001).

Figura 14- Espectro de RMN ^1H do Éster PyBut (600 MHz)

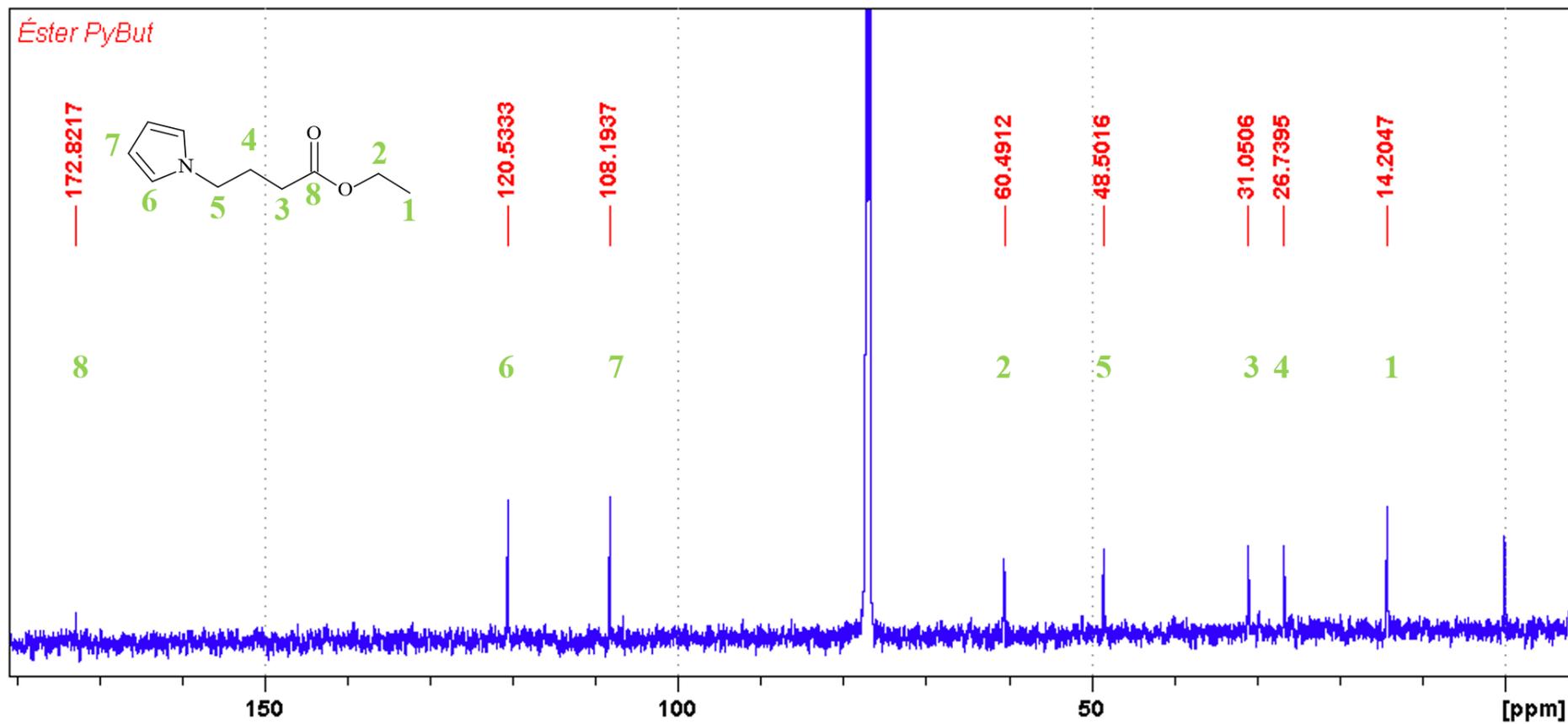
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Foi realizado também a análise de RMN ^{13}C para o Éster PyBut e os valores de deslocamento químico fornecidos pelo espectro (Figura 15) estão dispostos na Tabela 9. Os sinais em 120,5 e 108,2 ppm são referentes aos carbonos aromáticos do anel pirrol, C6 e C7, respectivamente. O sinal do C6 é o mais desblindado entre eles, pois esse está diretamente ligado ao nitrogênio do anel aromático. Os carbonos alifáticos da molécula (C1 a C5) são representados pelos sinais que estão entre 10 e 65 ppm. Os sinais dos C2 e C5 são os mais desblindados entre eles, pois estão diretamente ligados a átomos eletronegativos, oxigênio e nitrogênio, respectivamente. O sinal do C8, por sua vez, tem deslocamento químico igual a 172,8 ppm e é o mais desblindado do espectro devido à carbonila ser um grupo retirador de elétrons.

Tabela 9- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do Éster PyBut

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)
C8	172,8
C6	120,5
C7	108,2
C2	60,5
C5	48,5
C3	31,0
C4	26,7
C1	14,2

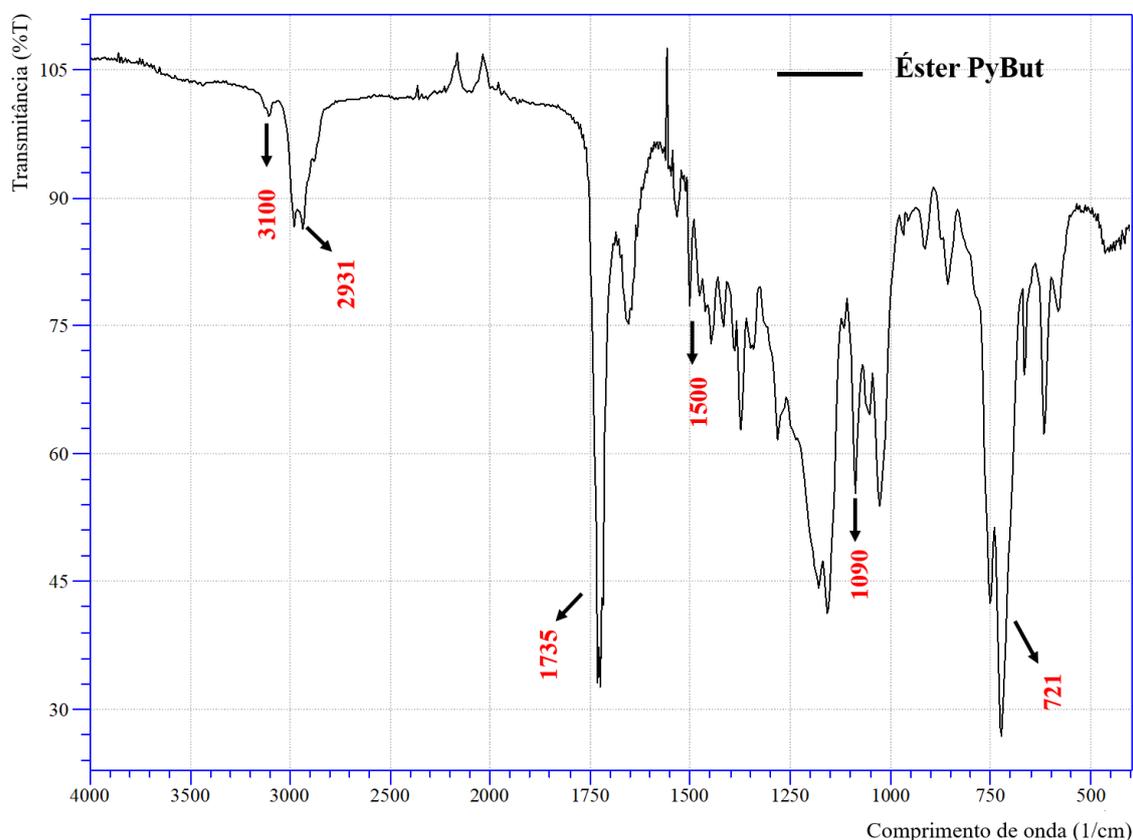
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 15- Espectro de RMN ^{13}C do Éster PyBut (150 MHz)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

A análise do espectro de FTIR (Figura 16) mostrou as bandas de absorção características dos principais grupos presentes na molécula e essas estão apresentadas na Tabela 10. Assim como no espectro de FTIR do PyBut Sint, as bandas em 3100 e 721 cm^{-1} que evidenciam a presença do anel pirrol referentes ao estiramento (ν) e à deformação (δ) da ligação C-H, respectivamente, estão presentes. A banda em 2931 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos metilênicos, identificando a parte alifática da molécula. Por fim, em 1735 cm^{-1} tem-se a banda característica do estiramento da carbonila do grupo funcional éster, confirmando assim a formação do produto. Vale ressaltar que a banda em 1695 cm^{-1} referente à carbonila do ácido PyButSint, precursor do éster, não aparece no espectro, evidenciando ainda mais a formação do produto na reação.

Figura 16- Espectro de FTIR do Éster PyBut



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 10- Dados do espectro de FTIR do PyBut Sint

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
3100	ν C-H (Pirrol)
2931	ν_{as} C-H (CH ₂)
1735	ν CO-O
1500	ν C=C
1090	ν C-N
721	δ C-H (Pirrol)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

6.2.3. Caracterização do monômero PySSO₃Na

O monômero PySSO₃Na foi sintetizado em duas etapas. Na primeira etapa houve a formação do intermediário BrPy e, em seguida, realizou-se a segunda etapa para obtenção do produto final. Dessa forma, ambos os compostos foram caracterizados.

6.2.3.1. Caracterização do intermediário BrPy

O intermediário BrPy foi analisado inicialmente por RMN ¹H. Os dados referentes ao espectro estão apresentados na Tabela 11. O espectro de RMN ¹H obtido a 600 MHz está representado na Figura 17.

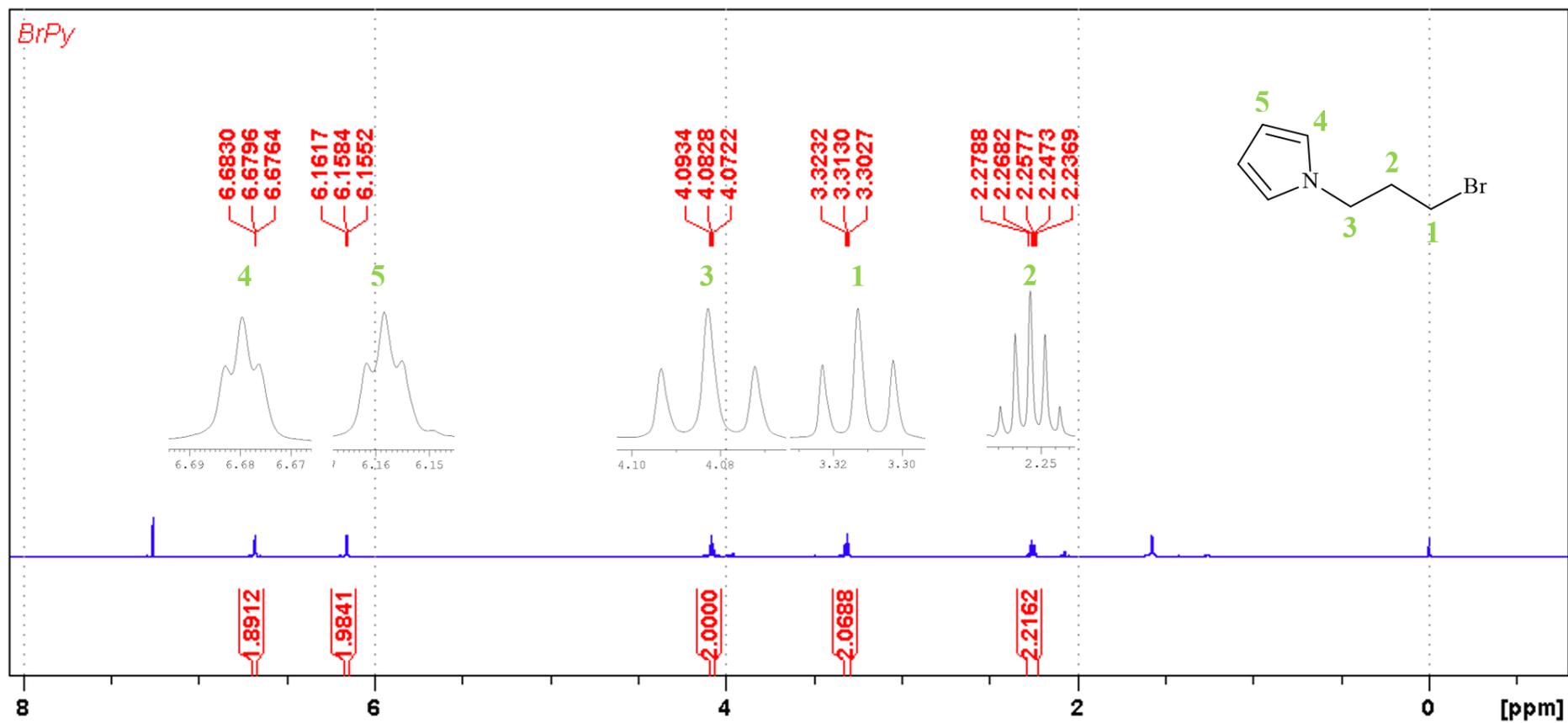
Tabela 11- Dados do espectro de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃) do intermediário PyBr

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)	Multiplicidade do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Integração do Sinal
H4	6,67	Tripleto, t	2,02	2H
H5	6,16	Tripleto, t	2,02	2H
H3	4,08	Tripleto, t	6,48	2H
H1	3,31	Tripleto, t	6,16	2H
H2	2,26	Quinteto, q	6,27	2H

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

O espectro de RMN ¹H apresenta sinais na região aromática (entre 6 e 7 ppm) e na região alifática (entre 2 e 4,5 ppm). Os sinais da região aromática referentes aos

hidrogênios (H6 e H7) dos grupos –CH– do anel pirrol também aparecem para o PyBr. Como mencionado anteriormente, esses desdobram-se em tripletos devido ao acoplamento em W existente entre os hidrogênios do anel aromático. Os sinais da região alifática são referentes aos hidrogênios (H1, H2 e H3) pertencentes aos grupos metilênicos (CH₂) presentes na molécula. O sinal de H3 é o mais desblindado, entre os alifáticos, porque está diretamente ligado ao átomo mais eletronegativo da molécula, o Nitrogênio (PAVIA et al., 2001). Por acoplar com os hidrogênios H2, o sinal de H1 e H3 se desdobram em um tripleto. Por sua vez, o sinal de H2 acopla com H1 e H3, resultando em um quinteto. A influência de grupos retiradores de elétrons fica mais evidente quando se compara o deslocamento químico do sinal H1 do BrPy (3,31 ppm) com o sinal de H1 do ácido PyBut Sint (2,32 ppm), observa-se que o Bromo desloca o sinal em quase 1 ppm devido a sua eletronegatividade e maior eficiência em atrair os elétrons quando comparado com a carbonila.

Figura 17- Espectro de RMN ^1H do intermediário PyBr (600 MHz)

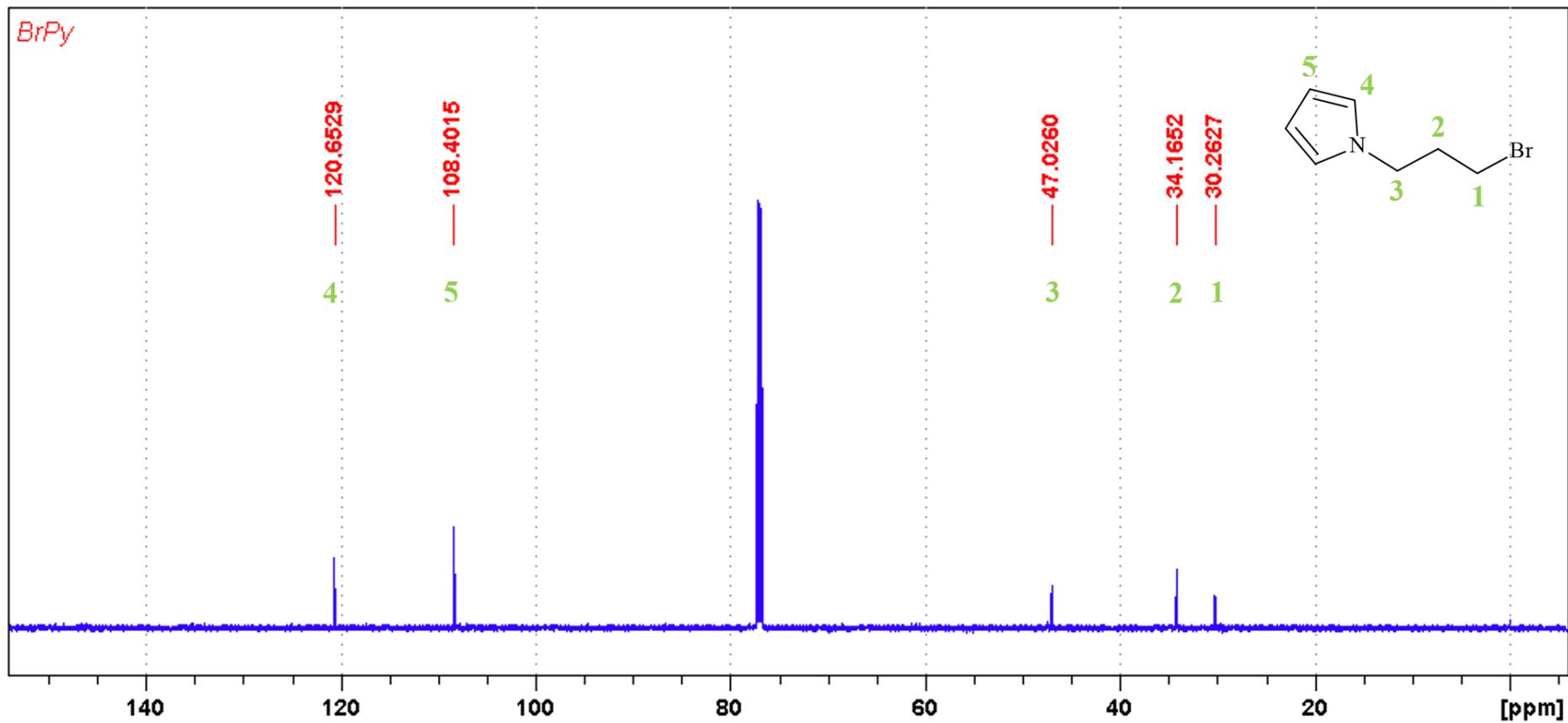
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Foi realizada também a análise de RMN ^{13}C para o PyBr e os valores de deslocamento químico fornecidos pelo espectro (Figura 18) estão dispostos na Tabela 12. Os sinais em 120,6 e 108,4 ppm são referentes aos carbonos aromáticos do anel pirrol, C4 e C5, respectivamente. O sinal de C4 é o mais desblindado entre eles, pois esse está diretamente ligado ao nitrogênio do anel aromático. C1, C2 e C3 são os carbonos alifáticos da molécula e são representados pelos sinais que estão entre 30 e 50 ppm. Apesar do C1 está diretamente ligado ao Bromo, esse está localizado em deslocamento químico inferior ao sinal de C2, pois o Bromo por ser um átomo grande, influencia no sinal de C2 devido a sua nuvem eletrônica. Consequentemente, o sinal do C3 é o mais desblindado entre eles, pois está diretamente ligado ao Nitrogênio.

Tabela 12- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, CDCl_3) do intermediário PyBr

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)
C4	120,6
C5	108,4
C3	47,0
C2	34,2
C1	30,3

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

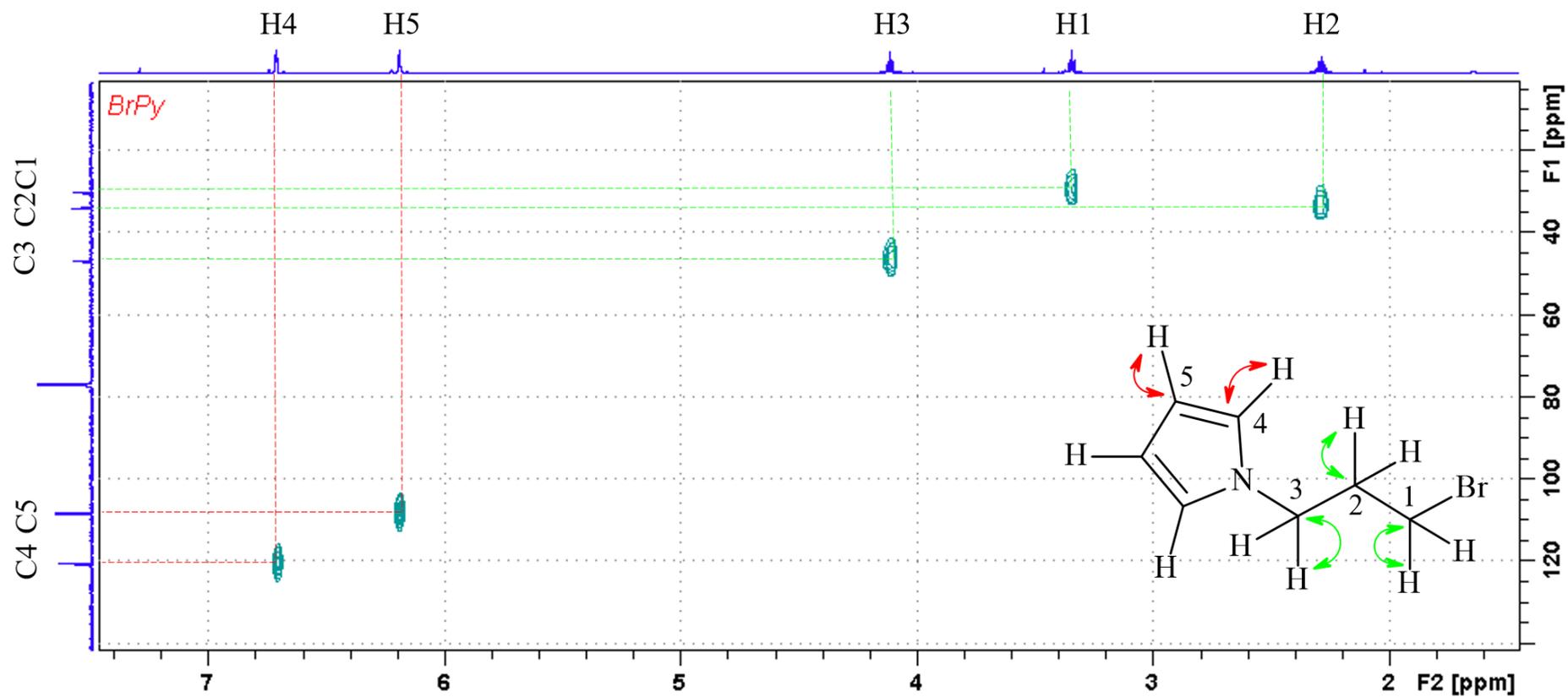
Figura 18- Espectro de RMN ^{13}C do intermediário PyBr (150 MHz)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Para confirmar a atribuição de alguns dos sinais de hidrogênio e carbono descritos acima, foi realizado os experimentos HSQC (Figura 19) e HMBC (Figura 20) aplicando a técnica de RMN 2D. Esses experimentos utilizam acoplamento de uma ligação ($^1J_{\text{HC}}$) para HSQC e duas ($^2J_{\text{HC}}$), três ($^3J_{\text{HC}}$) e até de quatro ($^4J_{\text{HC}}$) ligações para o HMBC (LIMA, 2013).

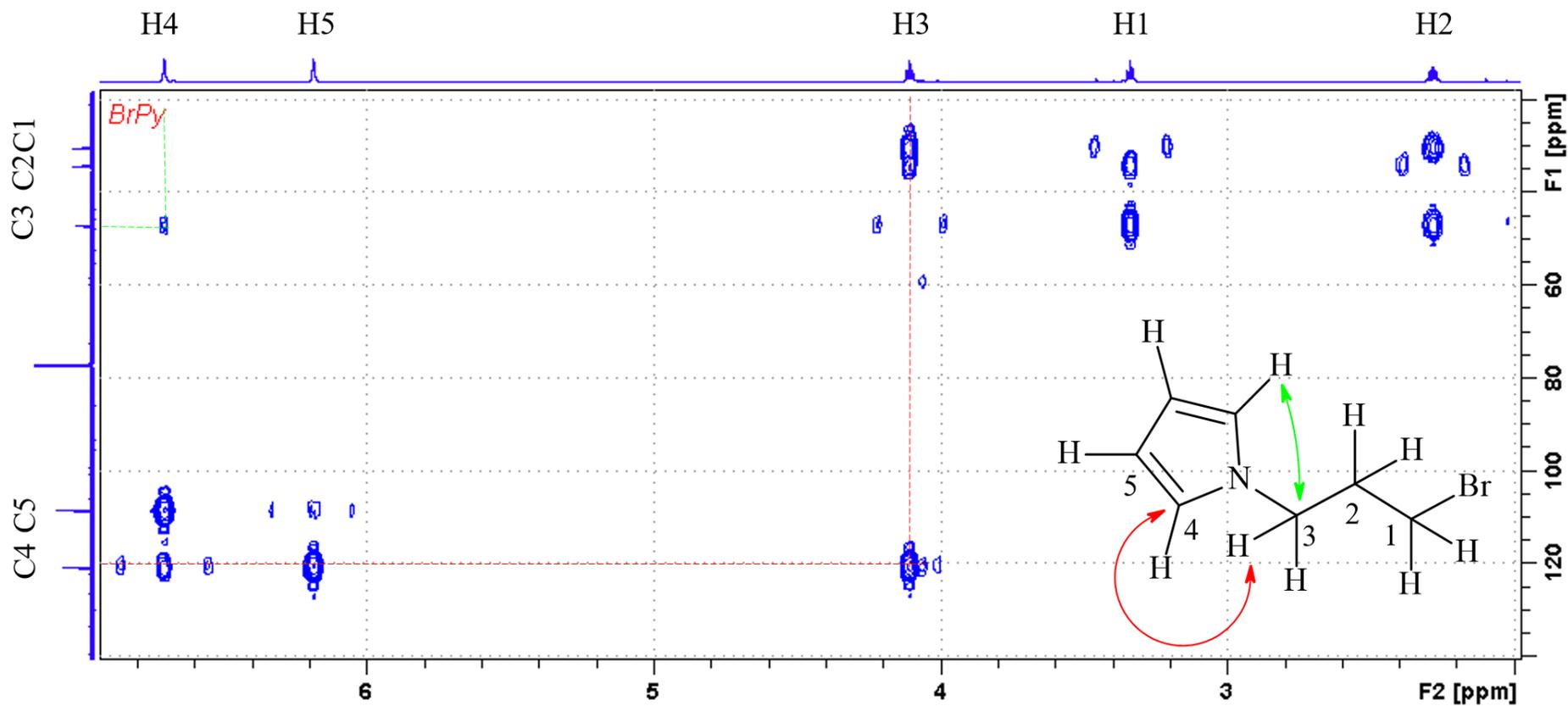
Os espectros de HSQC e HMBC obtidos para o BrPy estão apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Por meio deles foi possível confirmar a atribuição dos sinais de Hidrogênio e Carbono nos espectros de RMN 1D mostrados anteriormente. Por meio do espectro de HSQC foi possível identificar que o sinal em 34,2 ppm é referente ao C2 devido à correlação $^1J_{\text{HC}}$ entre C2 e H2 (2,26 ppm). Além disso, as correlações $^1J_{\text{HC}}$ entre H1 (3,31 ppm) / C1 (30,3 ppm) e H3 (4,08 ppm) / C3 (47,0 ppm) confirmam os sinais de C1 e C3. Já no espectro de HMBC, é interessante observar as correlações resultantes de acoplamento escalar $^3J_{\text{HC}}$ entre os sinais de H3 (4,08 ppm) e C4 (120,6 ppm), bem como entre H4 (6,67 ppm) e C3 (47,0 ppm). Observa-se também que o sinal de C4 não está correlacionado com nenhum outro sinal de hidrogênio alifático, além do sinal de H3, e que o sinal de C3 é o único que está correlacionado com sinais de hidrogênios aromáticos, e então pôde-se confirmar que o sinal de H3 e C3 estão localizados em 4,08 e 47,0 ppm, respectivamente.

Figura 19- Espectro de RMN 2D (HSQC) do intermediário PyBr



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

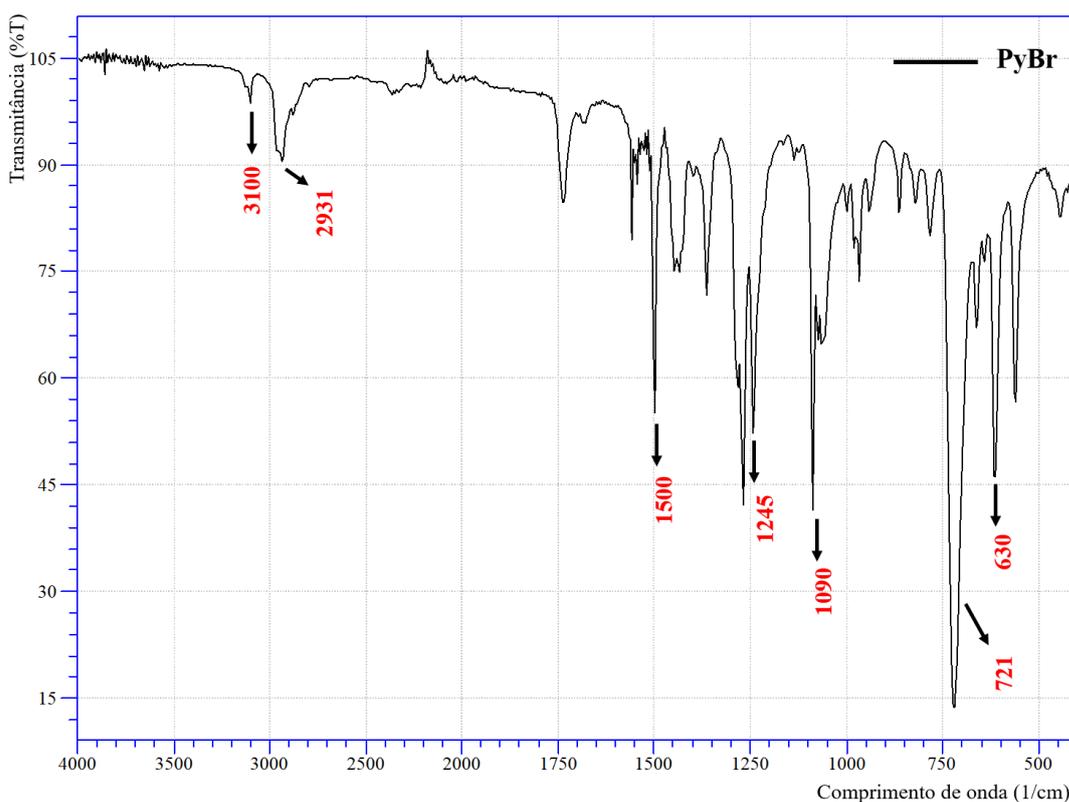
Figura 20- Espectro de RMN 2D (HMBC) do intermediário PyBr



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

A análise do espectro de FTIR (Figura 21) mostrou as bandas de absorção características dos principais grupos presentes na molécula e essas estão apresentadas na Tabela 13. Como esperado, as bandas em 3100 e 721 cm^{-1} que evidenciam a presença do anel pirrol referentes ao estiramento (ν) e deformação (δ) da ligação C-H, estão presentes no espectro, além da banda em 2931 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos metilênicos, identificando a parte alifática da molécula. Por fim, em 1245 e 630 cm^{-1} tem-se as bandas característica do estiramento das ligações $\text{CH}_2\text{-Br}$ e C-Br, respectivamente, que evidenciam a formação do composto.

Figura 21- Espectro de FTIR do PyBr



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 13- Dados do espectro de FTIR do intermediário PyBr

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
3100	ν C-H (Pirrol)
2931	ν_{as} C-H (CH ₂)
1500	ν C=C
1245	ν CH ₂ -Br
1090	ν C-N
721	δ C-H (Pirrol)
630	ν C-Br

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

6.2.3.2. Caracterização do monômero PySSO₃Na

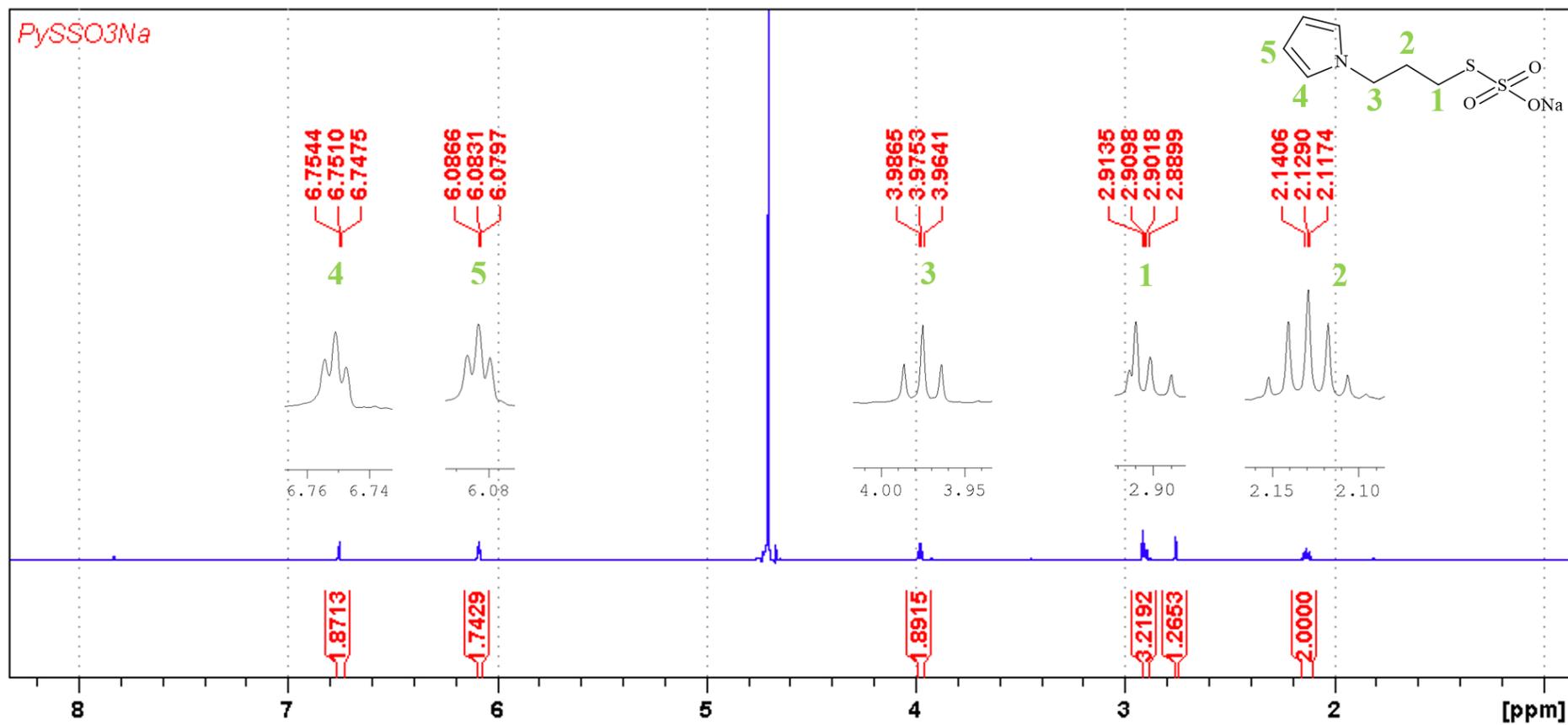
O PySSO₃Na foi analisado inicialmente por RMN ¹H. Os dados referentes ao espectro estão apresentados na Tabela 14 e o espectro de RMN ¹H obtido a 600 MHz está representado na Figura 22.

Tabela 14- Dados do espectro de RMN ¹H (600 MHz, D₂O) do PySSO₃Na

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)	Multiplicidade do Sinal	Constante de acoplamento, J (Hz)	Integração do Sinal
H4	6,75	Tripleto, t	2,06	2H
H5	6,08	Tripleto, t	2,06	2H
H3	3,98	Tripleto, t	6,65	2H
H1	2,90	Tripleto, t	7,10	2H
H2	2,13	Quinteto, q	7,02	2H

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

O espectro de RMN ¹H apresenta sinais na região aromática (entre 6 e 7 ppm) e na região alifática (entre 2 e 4,5 ppm). Os sinais da região aromática referentes aos hidrogênios (H4 e H5) dos grupos –CH– do anel pirrol também aparecem para o PySSO₃Na. Entre os sinais alifáticos, o sinal de H3 é o mais desblindado, porque está diretamente ligado ao Nitrogênio e apresenta-se como um tripleto por acoplar com H2, enquanto esse se desdobra em um quinteto por acoplar com os H1 e H3, respectivamente.

Figura 22- Espectro de RMN ^1H do PySSO $_3\text{Na}$ (600 MHz)

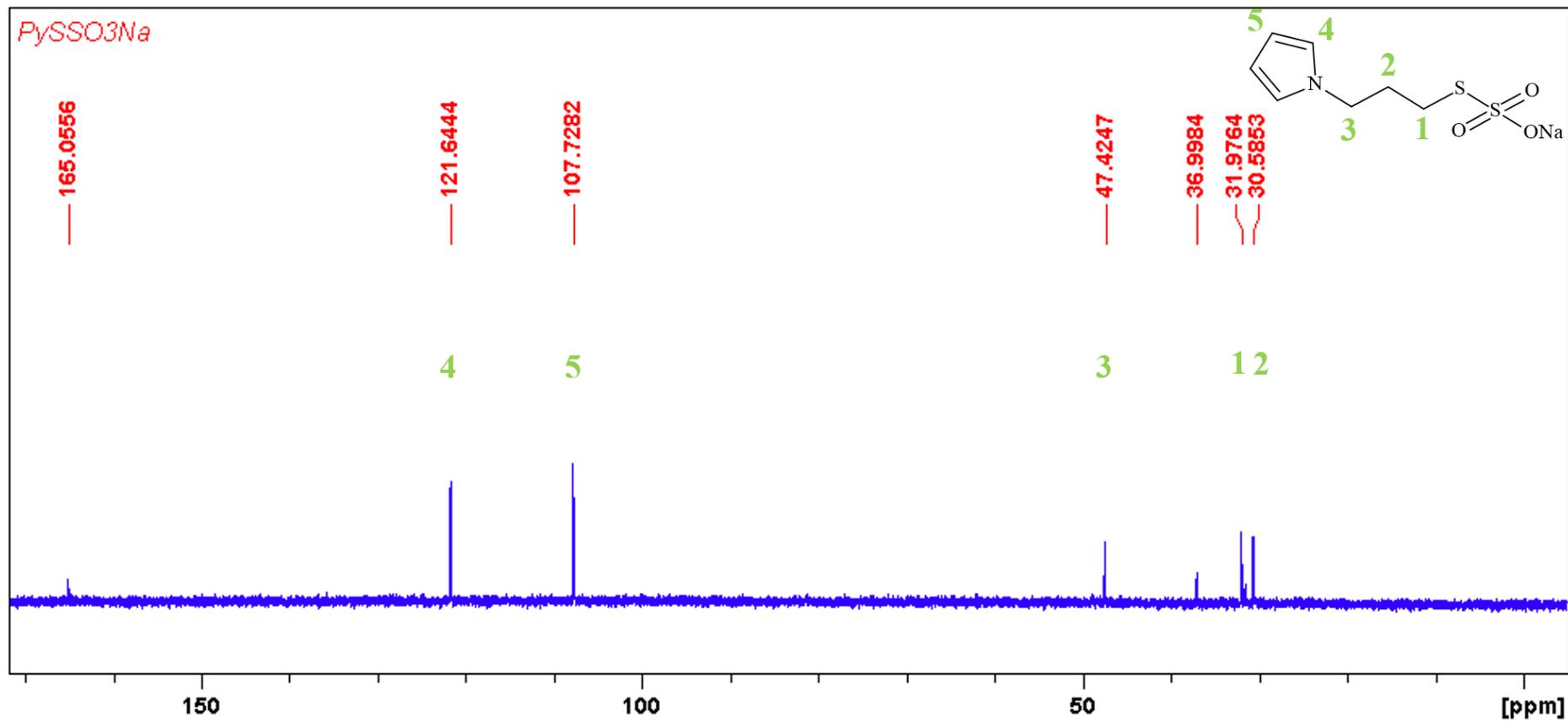
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

O espectro de RMN ^{13}C do PySSO_3Na está apresentado na Figura 23 e os valores de deslocamento químico estão dispostos na Tabela 15. Os sinais referentes aos carbonos aromáticos do anel pirrol, C4 e C5, aparecem em 121,6 e 107,7 ppm, respectivamente. Como esperado, o sinal de C4 é o mais desblindado entre eles, pois esse está diretamente ligado ao nitrogênio do anel aromático. Os carbonos alifáticos da molécula (C1, C2 e C3) são representados pelos sinais que estão entre 30 e 50 ppm. O sinal de C3 é o mais desblindado entre eles, porque está diretamente ligado ao Nitrogênio.

Tabela 15- Dados do espectro de RMN ^{13}C (150 MHz, D_2O) do PySSO_3Na

Atribuição do Sinal	Deslocamento Químico (δ)
C4	121,6
C5	107,7
C3	47,4
C1	31,9
C2	30,6

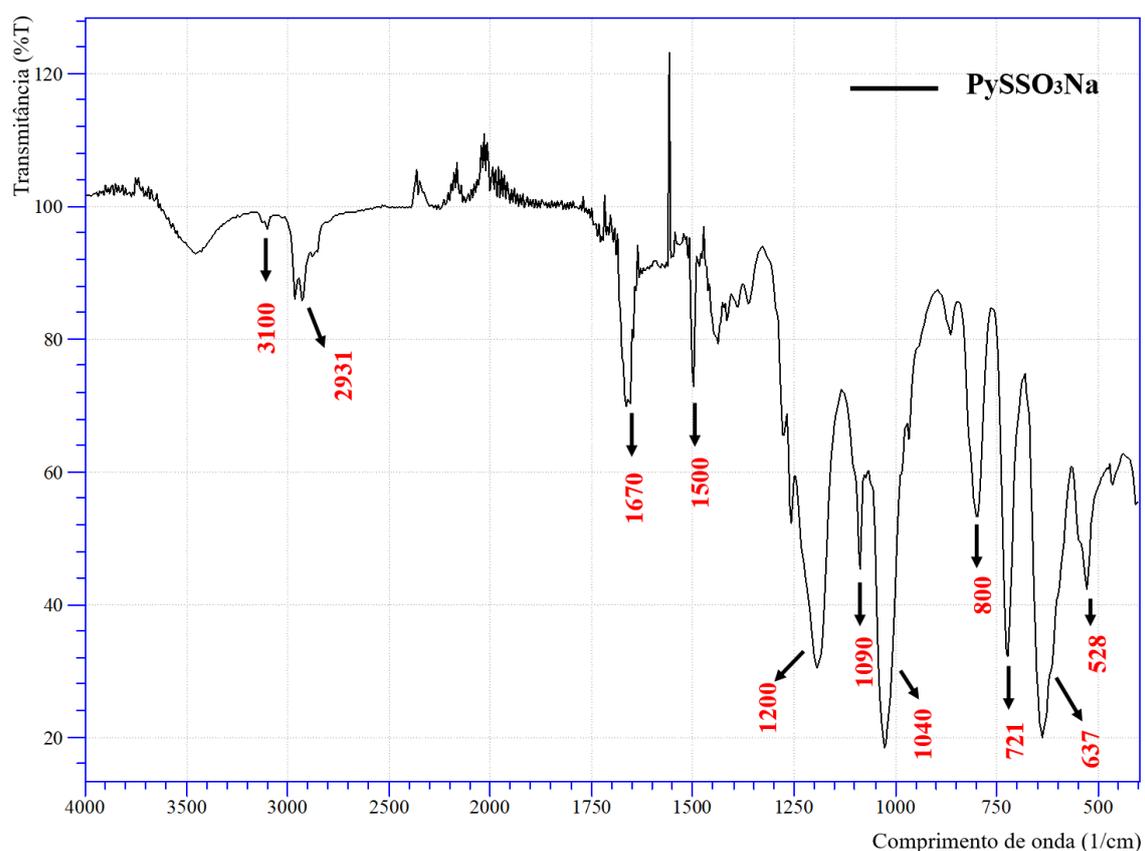
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 23- Espectro de RMN ^{13}C do PySSO $_3\text{Na}$ (150 MHz)

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

A análise do espectro de FTIR (Figura 24) mostrou as bandas de absorção características dos principais grupos presentes na molécula e essas estão apresentadas na Tabela 16. As bandas características do anel pirrol aparecem em 3100 e 721 cm^{-1} . E, também está presente a banda em 2931 cm^{-1} referente aos grupos metilênicos. Por fim, em 1040 e 528 cm^{-1} estão as bandas características dos grupos sulfóxido e dissulfeto, respectivamente. Ambas evidenciam a formação do composto.

Figura 24- Espectro de FTIR do PySSO₃Na



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 16- Dados do espectro de FTIR do PySSO₃Na

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
3100	ν C-H (Pirrol)
2931	ν C-H (CH ₂)
1670	ν C=O (DMF)
1500	ν C=C
1200	ν SO ₂
1090	ν C-N
1040	ν S=O
800	ν S-O
721	δ C-H (Pirrol)
637	ν C-S
528	ν S-S

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

6.3. Polimerização eletroquímica

6.3.1. Eletrodeposição

Os monômeros sintéticos (PyBut Sint, Éster PyBut e PySSO₃Na) foram utilizados nos processos de polimerização eletroquímica para a obtenção dos filmes poliméricos e, conseqüentemente, revelação das IDLs. Além desses, o monômero comercial PyBut Com também foi utilizado de modo a obter um padrão comparativo estrutural em relação ao monômero sintético PyBut Sint. A eletrodeposição dos filmes poliméricos ocorreu no eletrodo de trabalho presente na cela eletroquímica, ou seja, em placas de aço inoxidável que foram previamente limpas e demarcadas com fita adesiva isolante de forma a manter 3,6 cm² de área eletroativa para a deposição do polímero conjugado.

6.3.1.1. Eletrodeposição dos filmes poliméricos P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT)

Os polímeros foram eletrodepositados via cronopotenciometria (método GST) e cronoamperometria (método PST). As melhores condições experimentais para eletrodeposição de cada um dos polímeros foram alcançadas com base na observação visual e análise forense das impressões digitais latentes reveladas.

O potencial de oxidação (E_{ox}), tempo de eletrodeposição e a Q_{dep} do polipirrol, seus derivados comercial (P(PyBut Com)) e sintéticos (P(Pybut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na), e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) eletrodepositados pelo método PST estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Potencial de oxidação, tempo de eletrodeposição e carga de deposição do polipirrol, seus derivados comercial (P(PyBut Com)) e sintéticos (P(Pybut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) eletrodepositados via método PST

Monômero	Potencial de oxidação (E_{ox})	Tempo de eletrodeposição (s)	Carga de deposição (Q_{dep} , C cm ⁻²)
Polipirrol*	0,9	180	0,15
PyBut Com	1,6	180	0,19
PyBut Sint	1,7	240	0,39
Éster PyBut	1,7	100	0,10
PySSO ₃ Na	1,6	100	0,08
PySSO ₃ Na-co-EDOT	1,25	50	0,03

* COSTA et al., 2020¹.

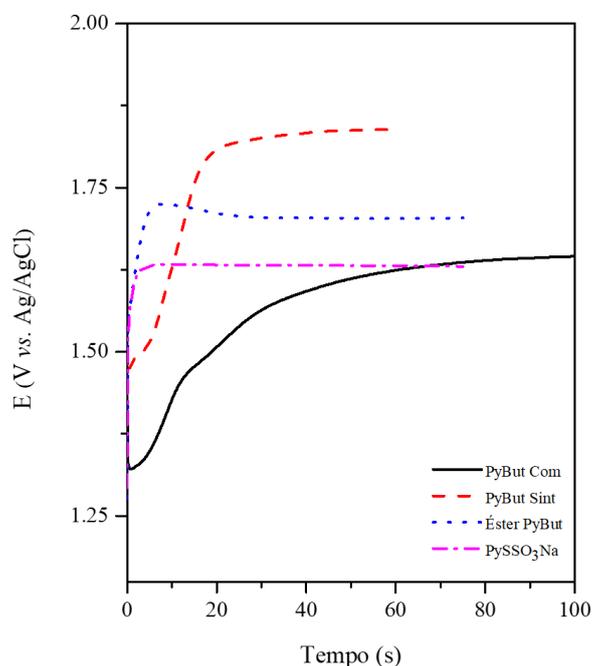
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

De acordo com a literatura, o E_{ox} do Pirrol em meio aquoso/LiClO₄ é de 0,9 V vs. Ag/AgCl, enquanto que para os derivados de pirrol com substituintes retiradores de elétrons, os potenciais de oxidação foram mais anódicos (COSTA et al., 2020¹; TABBA & SMITH, 1984; RIBEIRO & MORTIMER, 2016). Apesar dos monômeros PyBut Com e PyBut Sint apresentarem o mesmo substituinte, eles estão ligados ao anel pirrol em posições diferentes (3- e N-, respectivamente). Portanto, um potencial maior (1,7 V vs. Ag/AgCl) é necessário para oxidar o monômero PyBut Sint, uma vez que o efeito de retirada de elétrons do grupo –COOH é mais significativo para a substituição na posição N- do anel pirrol. Por outro lado, o efeito de retirada de elétrons do grupo sulfonato é menor que os grupos carboxílico e éster, além de proporcionar maior solubilidade em água, tornando o potencial de oxidação do PySSO₃Na menos anódico que PyBut Sint e Éster PyBut.

Os valores de potenciais de oxidação utilizados no método PST (Tabela 17) foram extraídos dos cronopotenciogramas (Figura 25) registrados durante a eletrodeposição via

método GST (Tabela 18) dos filmes poliméricos P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut) e P(PySSO₃Na).

Figura 25- Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes dos polímeros condutores P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut) e P(PySSO₃Na) sobre a superfície de aço inoxidável via método GST.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 18- Densidade de corrente, tempo de eletrodeposição e carga de deposição do polipirrol, seus derivados comercial (P(PyBut Com)) e sintéticos (P(Pybut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) eletrodepositados via método GST

Monômero	Densidade de corrente (j , mA cm ⁻²)	Tempo de eletrodeposição (s)	Carga de deposição (Q_{dep} , C cm ⁻²)
Polipirrol*	2,5	60	0,15
PyBut Com	5,0	100	0,50
PyBut Sint	10	60	0,60
Éster PyBut	5,0	75	0,38
PySSO ₃ Na	5,0	75	0,38
PySSO ₃ Na-co-EDOT	5,0	15	0,07

* COSTA et al., 2020¹.

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Foi visto que nos primeiros estágios da etapa de nucleação ($t < 20$ s) é possível observar uma cinética de crescimento lento para a formação dos filmes P(PyBut Com) e P(PyBut Sint) na superfície, sugerindo que um complexo mecanismo de nucleação, envolvendo reações colaterais, está ocorrendo (ROMERO et al., 2012). O grupo funcional ácido carboxílico presente na estrutura do PyBut Com e PyBut Sint pode ser eletrorreduzido no cátodo da célula eletroquímica não dividida, originando ânions carboxilato que podem se rearranjar e formar uma série de produtos diferentes (LUND & HAMMERICH, 2001; BREINBAUER & PETERS, 2016; TIRIBILLI et al., 2015). Tais produtos de reação lateral podem interagir com alguns compostos (aminoácidos, ácidos graxos etc.) presentes nos resíduos sebáceos da impressão digital (CHAMPOD et al., 2004). De fato, valores mais altos de Q_{dep} para eletrodeposição de P(PyBut Com) e P(PyBut Sint), foram obtidos (Tabela 18), e podem ser atribuídos a um processo simultâneo de eletropolimerização de PyBut Com e PyBut Sint na superfície do aço inoxidável e a interação dos íons carboxilato formados com os resíduos de impressão digital.

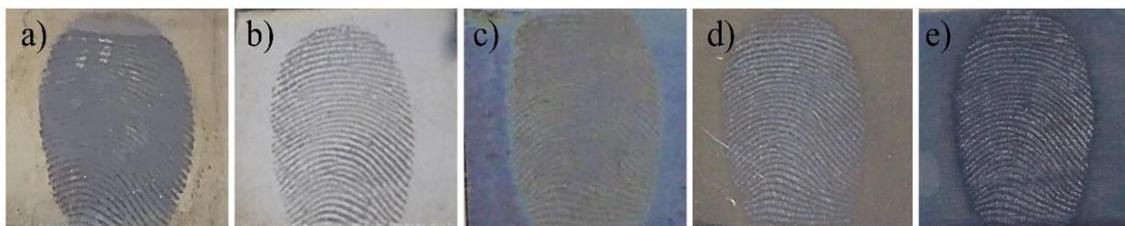
Para garantir que ocorresse apenas o processo de polimerização do derivado de pirrol, o monômero Éster PyBut foi sintetizado por meio da esterificação do grupo ácido carboxílico do monômero PyBut Sint. No entanto, a baixa solubilidade do éster em meio aquoso pode ter dificultado a eletrodeposição do P(Éster PyBut) na superfície do aço inoxidável devido à baixa concentração do monômero em solução, uma vez que o mecanismo de nucleação e crescimento da formação do polímero é controlado pelas etapas de difusão e transferência de carga (LUND & LOKHANDE, 2019; ROMERO et al., 2012). Devido a isso, o monômero PySSO₃Na foi sintetizado e a presença de um grupo sulfonato na estrutura molecular do monômero PySSO₃Na ajudou a melhorar a solubilidade, facilitando a polimerização em menores potenciais anódicos. Além disso, devido à sua boa solubilidade em água, o PySSO₃Na foi escolhido como comonômero para a preparação do copolímero com EDOT, ou seja, P(PySSO₃Na-co-EDOT). A escolha do EDOT é proveniente dos resultados obtidos por Costa e colaboradores (2020¹) que demonstraram que o PEDOT apresenta um bom contraste cromático (azul) quando eletrodepositado na superfície de aço inoxidável. Foi visto que a copolimerização eletroquímica, pelo método PST, ocorreu em menor potencial anódico ($E_{ox} = 1,25$ V vs. Ag/AgCl), e este é um valor intermediário entre os E_{ox} dos monômeros PySSO₃Na e EDOT (0,90 V vs. Ag/AgCl) (COSTA et al., 2020¹), e com tempo de 50 s, valor inferior ao dos outros materiais. Valores de potenciais baixo evita a sobreoxidação. A

eletrodeposição do copolímero pelo método GST também foi realizada e foi visto que a copolimerização ocorre em apenas 15 s. Logo, percebe-se que a copolimerização (por ambos os métodos) ocorre em condições mais favoráveis em relação aos outros materiais e com excelentes resultados em termos de contraste cromático de realce das imagens da impressão digital.

6.3.2. Imagens das impressões digitais latentes reveladas

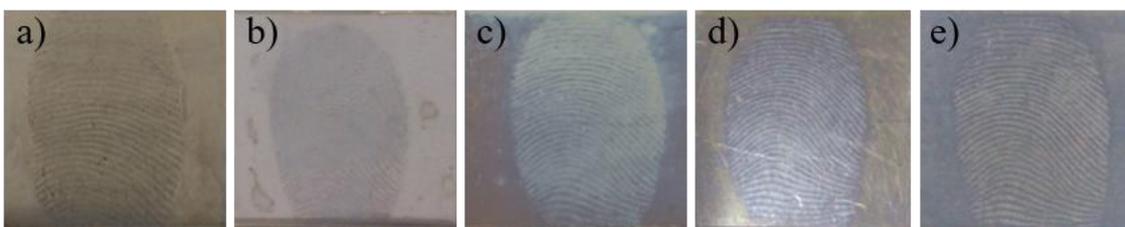
Imagens das impressões digitais latentes reveladas com os polímeros P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut) e P(PySSO₃Na), e copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT), no aço inoxidável, são mostradas na Figura 26 (Método PST) e Figura 27 (Método GST). Essas apresentam um contraste visual entre as regiões mais escuras e mais claras, permitindo sua interpretação forense.

Figura 26- Impressões digitais latentes reveladas por meio da eletrodeposição de P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e P(PySSO₃Na-co-EDOT) usando o método PST (a-e) e o método GST (f-j).



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 27- Impressões digitais latentes reveladas por meio da eletrodeposição de P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e P(PySSO₃Na-co-EDOT) usando o método GST (a-e).



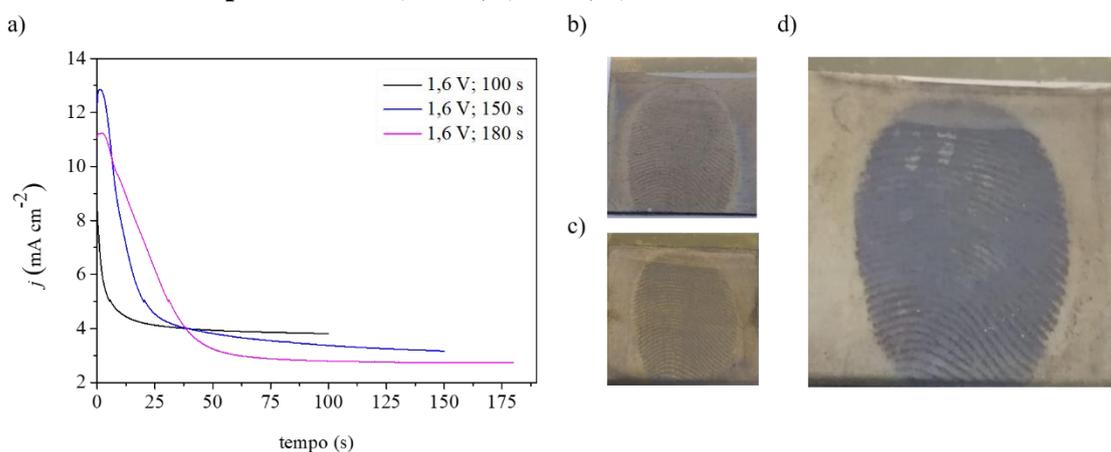
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Para P(PyBut Com), P(PyBut Sint) e P(PySSO₃Na), é possível verificar que os polímeros interagem com os resíduos da impressão digital, resultando em regiões mais

escuras, enquanto as regiões mais claras correspondem à superfície metálica. Tal comportamento pode ser atribuído à maior solubilidade das funcionalidades de ácido carboxílico e sulfonato, além das melhores interações dos ânions carboxilato formados como subproduto no cátodo durante a eletropolimerização (PyBut Com e PyBut Sint) ou sulfonato (PySSO₃Na) com os ácidos graxos, amins livres e aminoácidos presentes nos resíduos de impressão digital (MAZZINI JÚNIOR et al., 2020). Para o polímero P(Éster PyBut) e copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT), a revelação da IDL ocorre de acordo com o processo proposto por Brown e Hillman (2012), no qual o filme polimérico é eletrodepositado na superfície metálica. Nesse caso, não há interação entre o polímero e os resíduos sebáceos da impressão digital, que atua como uma camada isolante, fazendo com que ocorra a deposição entre as cristas da IDL.

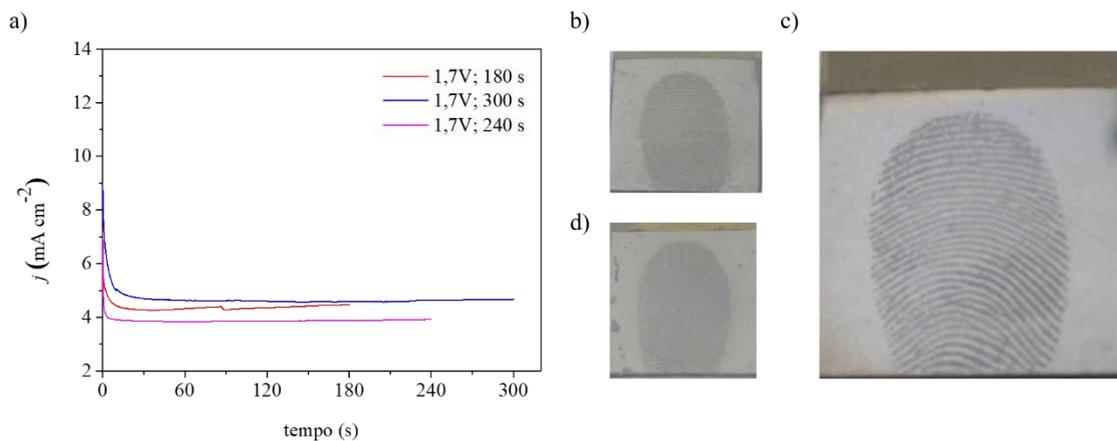
Outras imagens foram obtidas durante a eletrodeposição dos polímeros e copolímero via método PST, e a partir disso, que foram selecionadas as melhores condições experimentais (Tabela 16). Os cronoamperogramas e imagens reveladas via PST com cada um dos polímeros e copolímero estão apresentadas nas figuras 28-32.

Figura 28- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor PPyBut Com sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 150 s, d) 180 s.



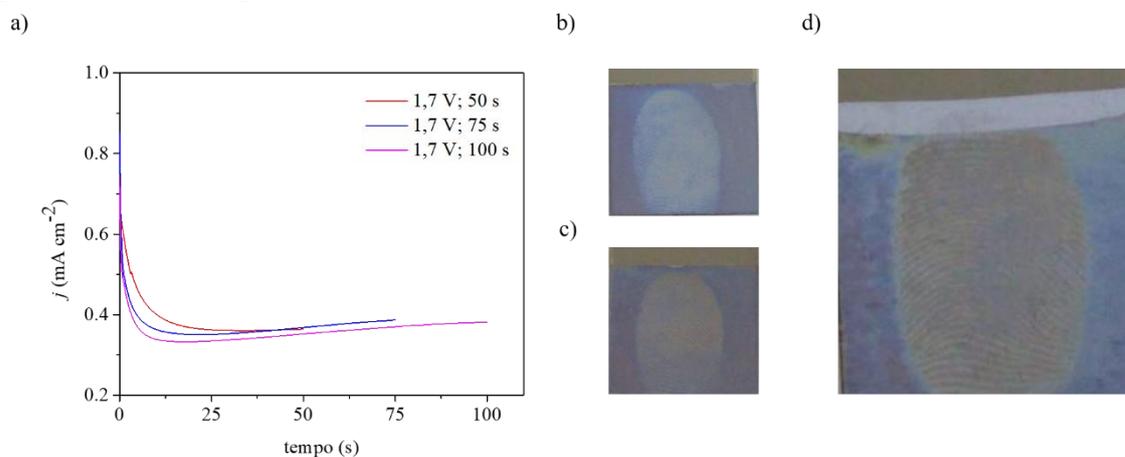
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 29- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor PPyBut Sint sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 240 s, d) 300 s.



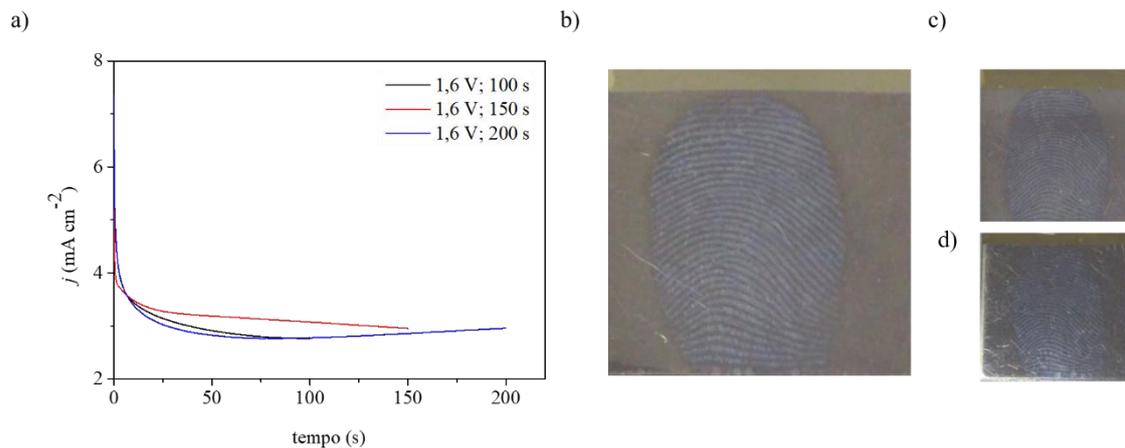
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 30- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor P (Éster PyBut) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 50 s, c) 75 s, d) 100 s.



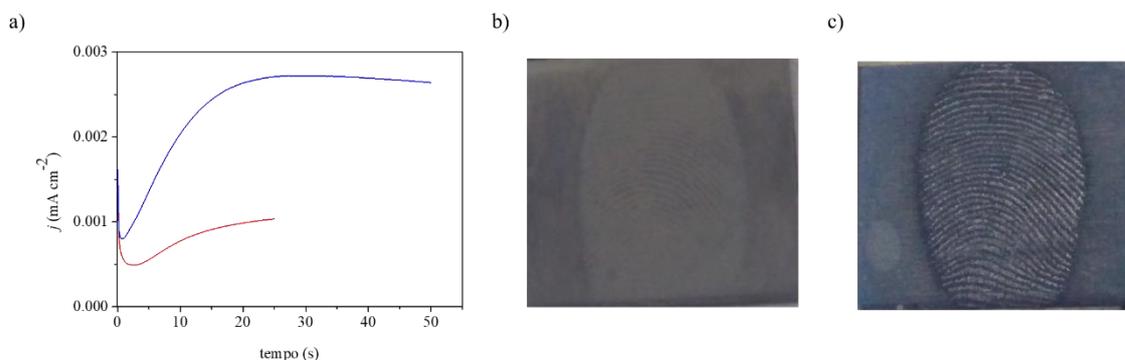
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 31- a) Cronoamperogramas dos filmes do polímero condutor P (PySSO₃Na) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 100 s, c) 150 s, d) 200 s.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 32- a) Cronoamperogramas dos filmes do copolímero condutor P(PySSO₃Na-co-EDOT) sobre a superfície de aço inoxidável; Imagens da placa de aço inoxidável contendo a IDL e o filme polimérico eletrodepositado em b) 1,25 V; 25 s, c) 1,25 V; 50 s.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

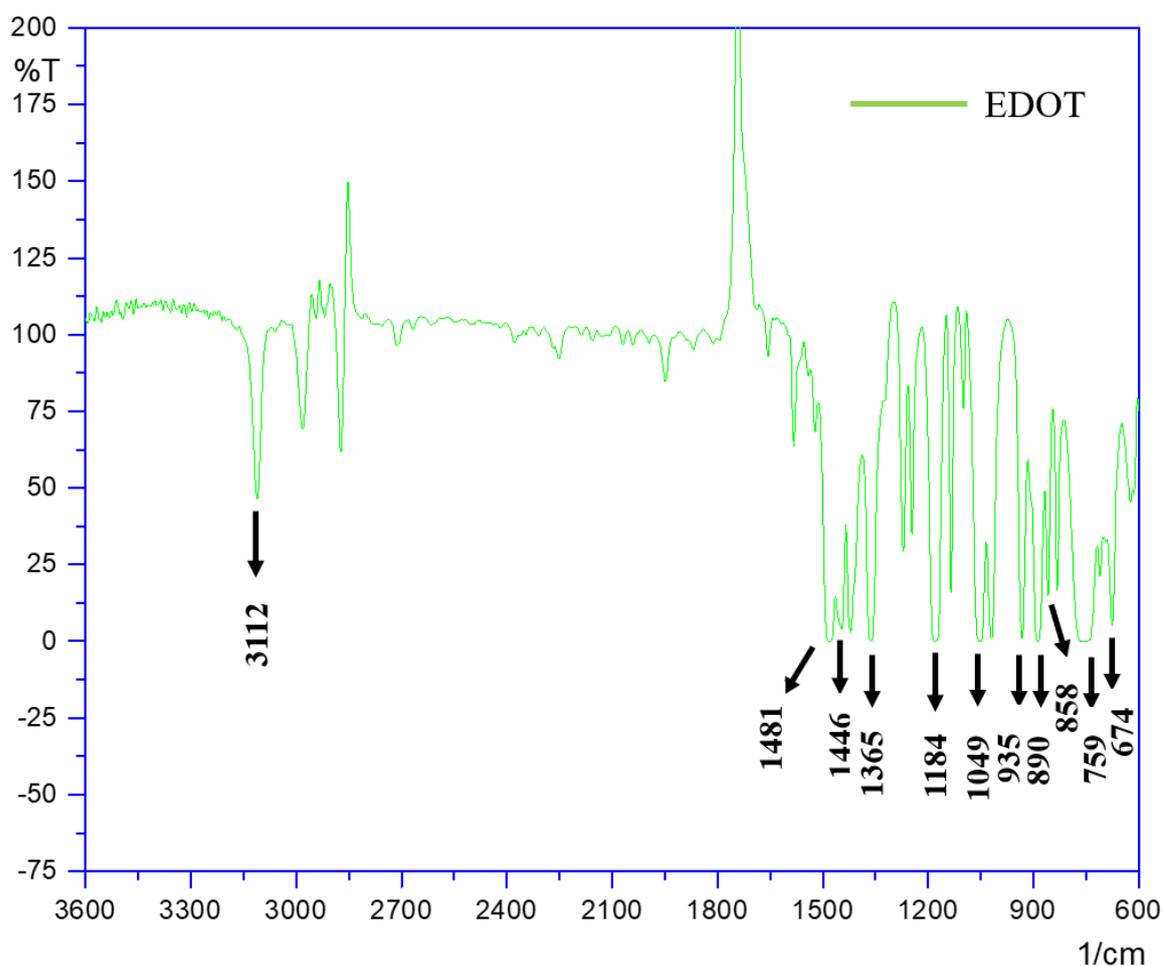
A formação do copolímero foi investigada por FTIR, por meio da comparação dos espectros de FTIR dos monômeros puros e do copolímero. Na Figura 33 está apresentado o espectro do EDOT puro, no qual mostrou as bandas características dos principais grupos presentes na molécula (Tabela 19) (XIE et al., 2016; BAHRY et al., 2018).

A análise do espectro de FTIR (Figura 34) mostrou as bandas de absorção características dos principais grupos presentes no copolímero. De acordo com Xie e colaboradores (2016), a ausência da banda em 3100 1/cm é um indicativo de que o acoplamento α - α das unidades dos monômeros de pirrol ocorreu. Adicionalmente, a banda em 721 1/cm também desapareceu. Já a ausência das bandas em 3112, 1184 e 890

1/cm, revelam o sucesso da polimerização de monômeros de EDOT por acoplamento α - α . Logo, pode-se inferir que houve a formação do copolímero entre o monômero derivado de pirrol e o EDOT.

Vale ressaltar que bandas características do monômero de pirrol e do EDOT também aparecem no espectro do copolímero com deslocamentos mínimos, como por exemplo: 2931 (ν C-H pirrol), 1037 (ν S=O), 802 (ν S-O), 653 (ν C-S) 1/cm (derivado do pirrol) e 1400 (ν C=C), 1062 (ν C-O-C) e 670 (ν C-S) 1/cm (EDOT).

Figura 33- Espectro de FTIR do EDOT.

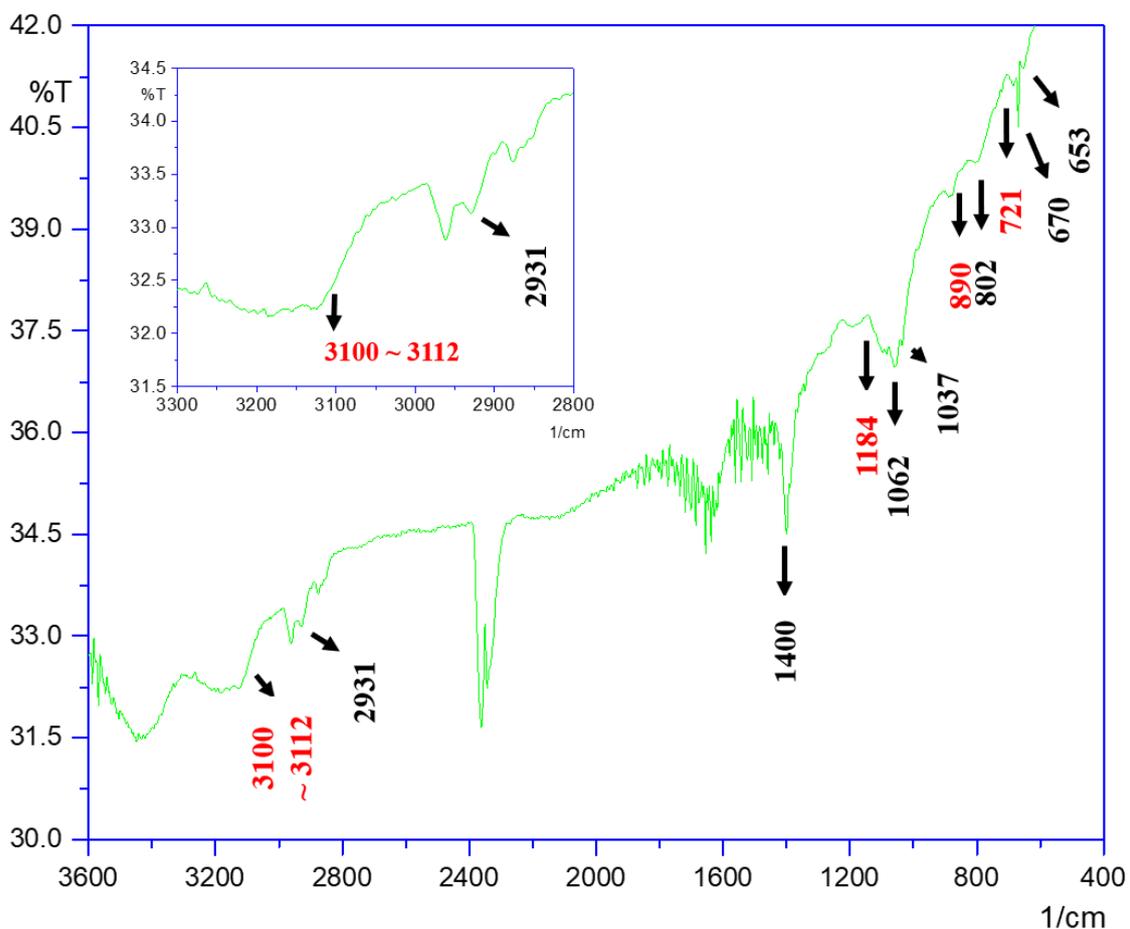


Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 19- Dados do espectro de FTIR do EDOT

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas de absorção
3112	ν C-H (tiofeno)
1481, 1446, 1365	ν C-C e ν C=C
1184, 890, 759	δ C-H (tiofeno)
1049	ν C-O-C
935	δ C-O-C
858, 674	ν C-S

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 34- Espectro de FTIR do copolímero PySSO₃Na-EDOT.

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

6.3.3. Análise da qualidade das IDLs: Escala de Bandey, software forense e MEV

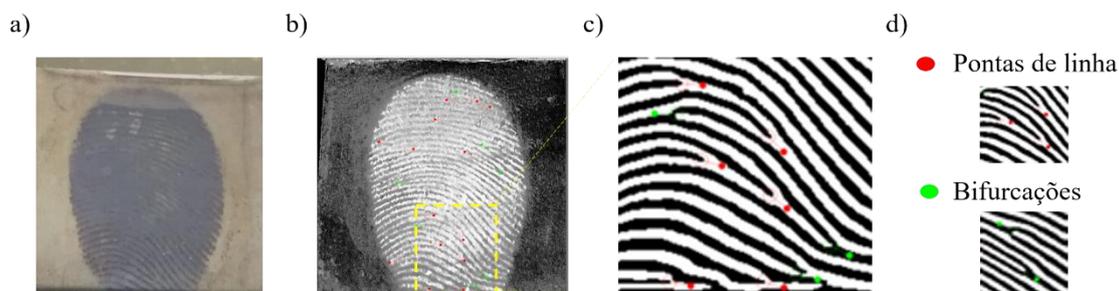
6.3.3.1. Escala de Bandey e software forense

Imagens representativas obtidas após a revelação das IDLs foram classificadas de acordo com um sistema de classificação conhecido como escala de Bandey (Tabela 4) que está relacionada com a qualidade dos detalhes das cristas da IDL (BANDEY, 2004; BANDEY & GIBSON, 2006).

Além disso, essas imagens também foram analisadas no software *Griaule Forensic Fingerprint* como forma de avaliar a qualidade da revelação por meio da polimerização eletroquímica de monômeros derivados de pirrol. A partir dessa análise é possível obter informações acerca das características da impressão digital, como os pontos de singularidade (núcleo, delta), pontos característicos (bifurcação, ponta de linha) e detalhes individuais (morfologia das linhas, contornos, falhas) que contribuem para realização de exames de confronto com outras imagens com o intuito de identificar a quem pertence a IDL (ASSIS et al., 2017; COSTA et al., 2020¹; COSTA et al., 2020²).

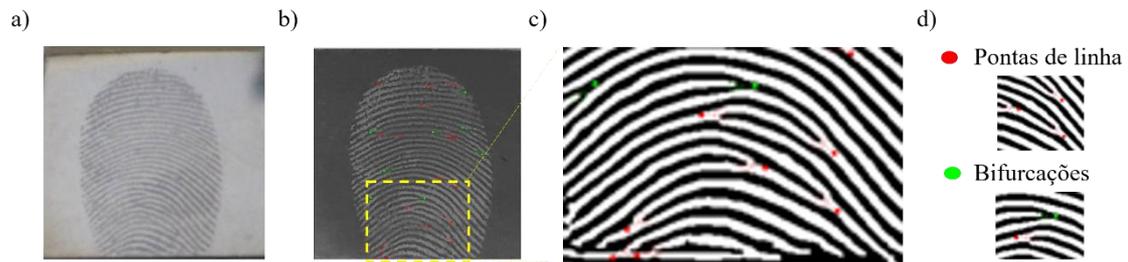
As Figuras 35 a 39 mostram as imagens da IDL reveladas com os monômeros PyBut Com, PyBut Sint, Éster PyBut, PySSO₃Na e PySSO₃Na-co-EDOT, respectivamente, e o tratamento dessas com o software. Os dados correspondentes ao número de pontos de singularidade identificados em cada uma das IDLs reveladas estão contidos na Tabela 20.

Figura 35- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PyBut Com, b) Imagem da IDL após tratamento com o software *Griaule Forensic Fingerprint*, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.



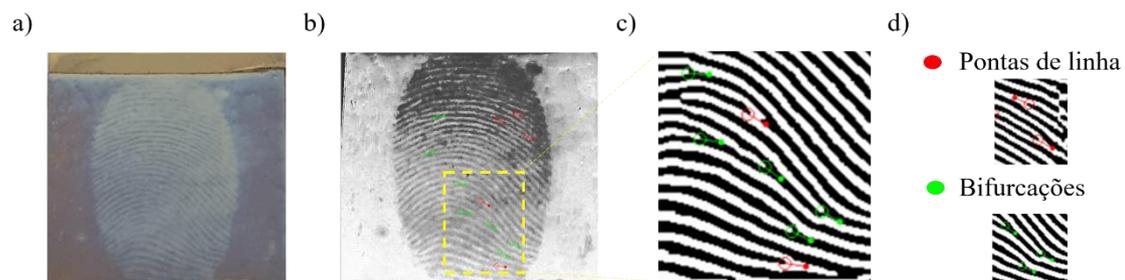
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 36- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PyBut Sint, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.



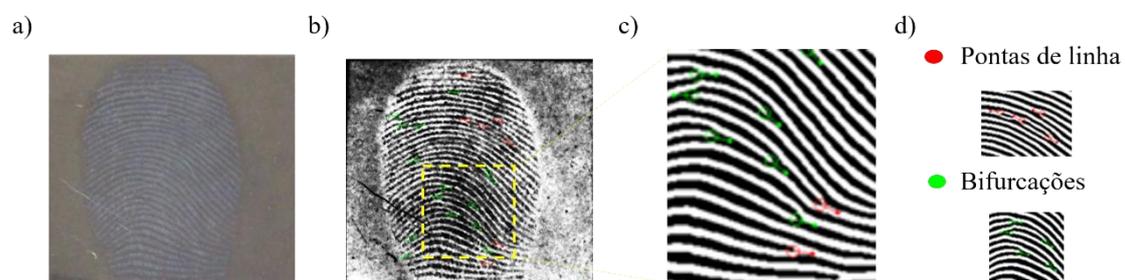
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 37- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero Éster PyBut, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.



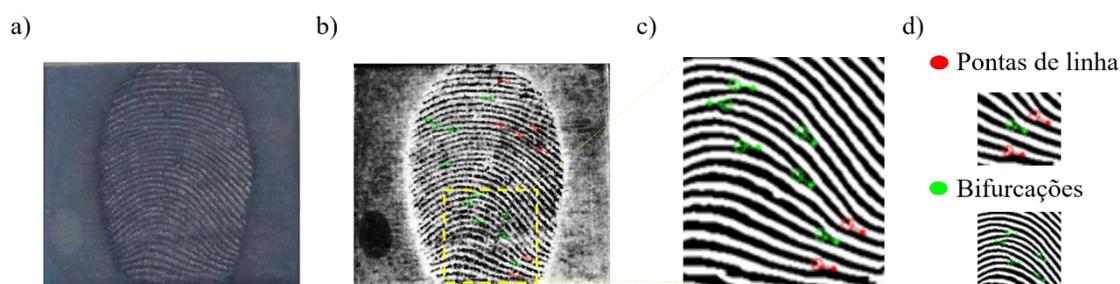
Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 38- a) Imagem da IDL revelada a partir da polimerização eletroquímica do monômero PySSO₃Na, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 39- a) Imagem da IDL revelada a partir da copolimerização eletroquímica dos monômeros PySSO₃Na e EDOT, b) Imagem da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint, c) Imagem ampliada, d) Identificação dos pontos de singularidade.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Tabela 20- Pontos de singularidade identificados nas imagens da IDL após tratamento com o software Griaule Forensic Fingerprint.

Monômero	Nº total de pontos	Nº de pontas de linha	Nº de Bifurcações
PyBut Com	21	14	7
PyBut Sint	25	17	8
Éster PyBut	12	5	7
PySSO ₃ Na	22	7	15
PySSO ₃ Na-EDOT	19	7	11

Fonte: elaborado pela autora, 2021.

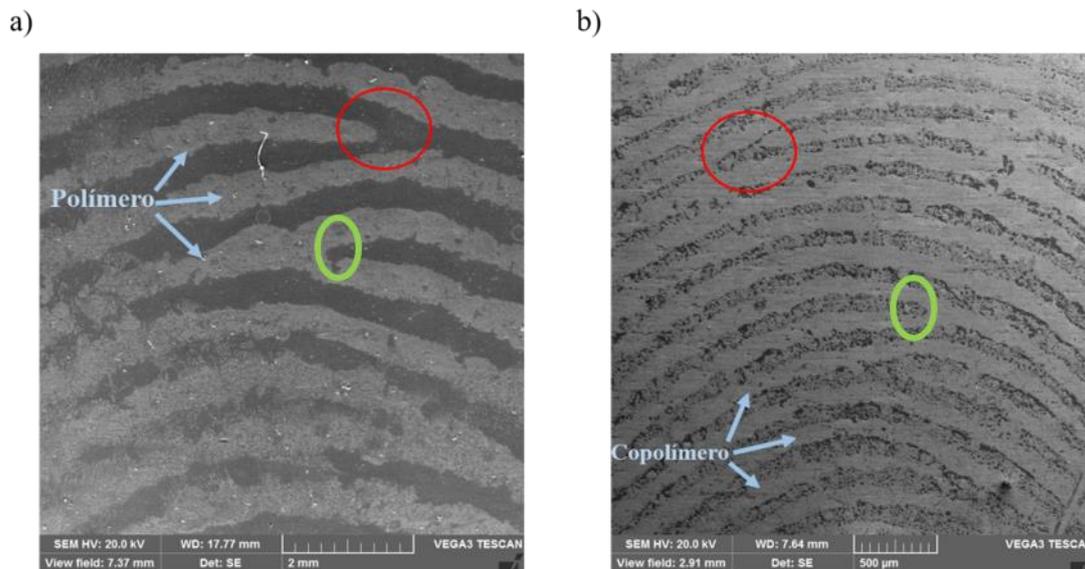
De acordo com a escala de Bandey, todas as imagens após o tratamento com o software foram classificadas como grau 4, uma vez que é possível visualizar o desenvolvimento completo das cristas da impressão digital. Contudo, considerando as imagens das IDLs antes do tratamento no software, as imagens reveladas com os monômeros PyBut Com (Figura 35a) e Éster PyBut (Figura 37a) se enquadram como grau 2 e 3, respectivamente, pois essas possuem marcas de contato que dificultaram a definição de alguns detalhes das cristas. Apesar da imagem apresentada na Figura 38a não ter bom contraste resultante da coloração, essa possui boa definição de suas cristas. De acordo com os dados da Tabela 20, observa-se que a revelação utilizando os monômeros PyBut Sint e PySSO₃Na foram as mais eficazes, uma vez que um maior número de pontos singulares foi identificado. O uso do Éster PyBut, por sua vez, foi o que obteve menor número de pontos identificados e, portanto, é o composto menos eficaz dentre os utilizados neste trabalho, provavelmente devido à sua baixa solubilidade.

6.3.3.2. MEV

Os melhores resultados de revelação foram obtidos com a polimerização do ácido PyBut Sint e com a copolimerização do PySSO₃Na e EDOT. As imagens de impressões digitais reveladas com esses materiais, foram analisadas por MEV, uma excelente ferramenta, utilizada para fins de pesquisa, para identificação das características da impressão digital revelada, permitindo estender a avaliação visual da revelação da impressão digital para visualizar seus pontos singulares e característicos, como núcleo, delta, ponta de linha, bifurcação etc., e principalmente para visualizar a morfologia do polímero (dependente da ampliação da interface polímero-crista) (COSTA et al., 2020²; CHAMPOD et al., 2004; PRAKABARAN & PILLAY, 2021).

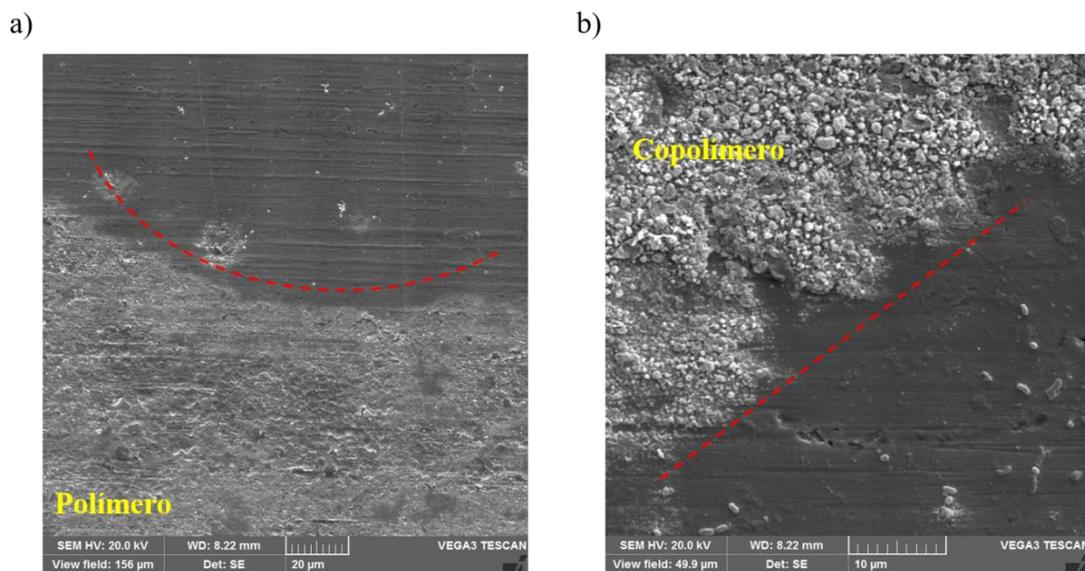
A partir da análise da Figura 40 é possível perceber a presença de bifurcações e pontas de linha presentes nas IDLs reveladas. As partes mais claras representam o filme polimérico e as mais escuras os resíduos da impressão digital. Na imagem com maior ampliação (Figura 41), a interface entre o detalhe da crista da impressão digital e o filme do polímero (Figura 41a) e copolímero (Figura 41b) depositado entre as cristas pode ser vista claramente, uma vez que o depósito da impressão digital e o polímero/copolímero são morfologicamente distintos. As Figuras 41a e 41b mostram uma pequena seção contendo predominantemente o derivado do polipirrol (P(PyBut Sint)) e o copolímero (P(PySSO₃Na–EDOT)), que apresentam uma morfologia esponjosa e rugosa/esponjosa, respectivamente. Já está descrito na literatura que o polipirrol (PPy) e o PEDOT apresentam morfologia porosa e rugosa, respectivamente. Consequentemente, o polímero e copolímero obtidos neste trabalho terão morfologia similares a essas, como foi observado (SHANTHALA et al., 2017; COSTA et al., 2020²).

Figura 40- Minúcias identificadas por MEV das IDLs reveladas com o filme eletrodepositado do a) P(PyBut Sint) e b) P (PySSO₃Na-EDOT). Vermelho: Bifurcação; verde: ponta de linha.



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

Figura 41- Interface (em vermelho) entre os resíduos da impressão digital e o filme eletrodepositado do a) P(PyBut Sint) e b) P (PySSO₃Na-EDOT).



Fonte: elaborado pela autora, 2021.

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Novos monômeros derivados de pirrol, *N*-substituídos com uma cadeia contendo três grupos metilênicos ($-\text{CH}_2$), seguidos do grupo ácido carboxílico (PyBut Sint), éster (Éster PyBut) e grupo tiosulfato (PySSO₃Na), foram sintetizados com rendimentos que variaram de 78 a 94 %. A partir desses monômeros, e do monômero comercial PyBut Com, foi possível obter filmes de polímeros e copolímero úteis para serem aplicados como reveladores de impressões digitais latentes (IDLs).

Filmes finos dos polímeros P(PyBut Com), P(PyBut Sint), P(Éster PyBut), P(PySSO₃Na) e do copolímero P(PySSO₃Na-co-EDOT) foram eletrodepositados, em meio aquoso, sobre superfícies de aço inoxidável contendo as IDLs, por meio da aplicação de diferentes potenciais (método PST), densidades de corrente (método GST) e tempos de deposição. Após essas análises, foi possível identificar as melhores condições para se ter uma imagem de qualidade ao utilizar cada um dos polímeros e copolímero. Assim, o controle da eletrodeposição de acordo com essas variáveis permitiu que o depósito dos filmes poliméricos e do copolímero entre as cristas das impressões digitais (de forma seletiva) fosse alcançado até se obter um contraste ideal.

A presença de grupos funcionais hidrofílicos, como ácido carboxílico ou sulfonato, na estrutura molecular dos derivados de pirrol (PyBut Com, PyBut Sint e PySSO₃Na) aumentou a solubilidade em água, favorecendo o processo de eletrodeposição. Além disso, a presença de diferentes substituintes na estrutura pirrólica pode proporcionar interação preferencial do polímero com a superfície metálica ou mesmo com os resíduos da impressão digital.

A qualidade das IDLs reveladas foi analisada por meio da escala de Bandey e do software forense *Griaule Forensic Fingerprint*. Com a escala de Bandey, foi possível classificar a qualidade das imagens após tratamento com o software como grau 4. Com o software, foi possível identificar os pontos singulares das impressões digitais reveladas, em que se obteve resultados suficientes (uns em maior quantidade, outros menos) que poderiam ser submetidos a exames periciais de confronto papiloscópico, com o intuito de se estabelecer uma conexão entre a cena do crime e os suspeitos/culpados. Adicionalmente, as análises de MEV contribuíram para a comprovação das diferentes morfologias dos filmes poliméricos e dos resíduos sebáceos das digitais, como também para a identificação de minúcias. Tais resultados demonstraram que estas são estratégias complementares à maioria dos métodos de visualização para revelação de IDLs em

superfícies metálicas, pois envolve interação não só com a impressão digital, mas com as regiões descobertas do substrato.

A eletrodeposição dos polímeros conjugados e copolímero obtidos neste trabalho apresentam várias vantagens, como uso de soluções aquosas (baixa toxicidade), aplicação de baixo potencial elétrico ($<2,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) com bom aumento de contraste visual entre a impressão digital e a superfície, tempo de revelação rápido ($<5 \text{ min}$), e fácil controle da formação do filme polimérico. Como perspectivas, pretende-se otimizar o método a fim de torná-lo útil para uma abordagem mais realista, além de investigar outras variáveis do processo (envelhecimento, número de doadores, constituintes de resíduos de impressões digitais etc.).

8. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. K. A. et al. Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate. **Electrochimica Acta**, v. 122, p. 50–56, Out., 2014.

ALMEIDA, A. K. A. et al. Synthesis and characterization of a dansyl-based fluorescent conjugated polymer. **Synthetic Metals**, v. 171, p. 45–50, Mar., 2013.

ANGUERA, G. & SÁNCHEZ-GARCÍA, D. Conjugated polymers: Synthesis and applications in optoelectronics. **Afinidad LXXI**, v. 568, p. 251–262, Jul., 2014.

ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 8ª edição. 2017.

ARSLAN, A. et al. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1*H*-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p. 410–416, Mar., 2007.

ASSIS, A. M. L. et al. Materiais inovadores para revelação de impressões digitais. **Perícia federal**, n. 40, p. 10–14, Dez., 2017.

ATEH, D. D. et al. Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **J. R. Soc. Interface**, v. 3, p. 741–752, Jun. 2006.

AYDOGAN, F. & YOLOCAN, C. Clauson Kaas Pyrrole Synthesis Catalyzed by Acidic Ionic Liquid under Microwave Irradiation. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–6, Jun., 2013.

AYUDHAYA, T. P. N. et al. Room temperature synthesis of water-soluble starch-stabilized CdSe quantum dots for latent fingerprints detection. **Advances in Environmental Biology**, v. 8, n. 14, p. 44–49, Set., 2014.

BACCARO, A. L. B. & GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Quim. Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, Dez., 2018.

BAGHERI, H. et al. Conductive polymer-based microextraction methods: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 767, p. 1–13, Dez., 2013.

- BAHRY, T. et al. An alternative radiolytic route for synthesizing conducting polymers in an organic solvent. **New J.Chem.**, v. 42, p. 8704–8716 Abr., 2018.
- BALINT, R. et al. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2341–2353, Jun., 2014.
- BALSAN, J. D. et al. Desenvolvimento de metodologia de revelação de impressão digital latente com chalconas. **Quim. Nova**, v. 42, n. 8, p. 845–850, Ago., 2019.
- BANDEY, H. L. Evaluation of fingerprint brushes for use with aluminium powder. **Fingerprint Development and Imaging Newsletter**, v. 54, n. 04, p. 1–12, Ago., 2004.
- BANDEY, H. L.; GIBSON, A; P. Evaluation of fingerprint powders on smooth surfaces. **Fingerprint Development and Imaging Newsletter**, v. 08, n. 06, p. 1–16, Fev., 2006.
- BAY, L. et al. Polypyrrole Doped with Alkyl Benzenesulfonates. **Macromolecules**, v. 35, p. 9345–9351, Set., 2002.
- BELL, S. Forensic Chemistry. **Annu. Rev. Anal. Chem.**, v. 2, p. 297–319, Fev., 2009.
- BERESFORD, A. L. Comparative Study of Electrochromic enhancement of latent fingerprints with existing development Techniques, **Journal of Forensic Sciences**, v. 57, p. 93–102, Set., 2012.
- BERESFORD, A. L.; HILLMAN, A. R. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces. **Anal. Chem.**, v. 82, n. 02, Jan., 2010.
- BERSELLINI, C. et al. Development of latent fingerprints on metallic surfaces using electropolymerization processes. **Journal of Forensic Sciences**, v. 46, n. 4, p. 871–877, Jun., 2001.
- BERTINO, A. J. Capítulo 6: Fingerprints. **Forensic Science: Fundamentals and Investigations**. 1ª edição. 2012.
- BLEAY, S. M. et al. A comparative evaluation of the disulfur dinitride process for the visualisation of fingermarks on metal surfaces. **Science & Justice**, v. 59, p. 606–621, Jun., 2019.

BOND, J. W. et al. Comparative study of electrochromic enhancement of latent fingerprints with existing development techniques. **J Forensic Sci.**, v. 57, n. 01, p. 93–102, Nov., 2012.

BOSE, P. K. & KABIR, M. J. Fingerprint: A Unique and Reliable Method for Identification. **Journal of Enam Medical College**, v. 7, n. 1, p. 29–34, Jan., 2017.

BREINBAUER, R.; PETERS, M. Reductions of carboxylic acids and derivates. **Organic electrochemistry**, 5^a ed., p. 1249–1265, CRC press, 2016.

BUMBRAH, G. S. Cyanoacrylate fuming method for detection of latent fingermarks: a review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 7, n. 4, p. 1–8, 2017.

CADD, S. et al. Fingerprint composition and aging: A literature review. **Sci Justice**, v. 55, n. 4, p. 219–38, Jul., 2015.

CAMURLU, P. Polypyrrole Derivatives for Electrochromic Applications. **RSC Adv.**, v. 4, p. 55832–55845, Oct., 2014.

CANTALICE, J. D. A. et al. Polyaniline-based electrospun polycaprolactone nanofibers: preparation and characterization. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, n. 1, p. 1–9, Fev., 2021.

CHEMELLO, E. Ciência Forense: impressões digitais. **Química Virtual**, p. 1–11 Dez., 2006.

CHEN, J. et al. Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 9, p. 18429–18433, Maio, 2017.

CHRISTOFIDIS, G. et al., Detection of Fingermarks—Applicability to Metallic Surfaces: A Literature Review. **J. Forensic. Sci.**, p. 1–12, 2018.

COREY, E. J. The Logic of Chemical Synthesis: Multistep Synthesis of Complex Carbogenic Molecules. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 30, n. 5, p. 455–465, Maio, 1991.

COSTA, C. V. et al., Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. **Synthetic Metals**, v. 262, p. 1–8, Fev., 2020.¹

COSTA, C. V. et al., A low-potential electrochemical method for fast development of latent fingerprints on brass cartridge cases by electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Nano Select**, p. 1–8, Ago., 2020.²

DEY, S. et al. A survey on fingerprint pattern recognition. **International Journal of Research Granthaalayah**, v. 7, n. 8, p. 496–506, Ago., 2019.

DHALL, J. K. et al. A novel method for the development of latente fingerprints recovered from arson simulation. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 3, p. 99–103, Mar., 2013.

DIAZ, A. F. et al. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. **J. Chem. Soc.**, p. 635–636, Jan., 1979.

DISTLER, H. The Chemistry of Bunte Salts. **Angew. Chem. internat.**, v. 6, n. 6, p. 544–553, 1967.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13–18, Maio, 2000.

FRIESEN, J. B. Forensic Chemistry: The Revelation of Latent Fingerprints. **J. Chem. Educ.**, v. 92, n. 3, p. 497–504, Out., 2015.

GIRELLI, C. M. A. et al. Comparison of practical techniques to develop latent fingermarks on fired and unfired cartridge cases. **Forensic Science International**, v. 250, p. 17–26, Fev., 2015.

GODDARD, A. J. et al. High Resolution Imaging of Latent Fingerprints by Localized Corrosion on Brass Surfaces. **J Forensic Sci**, v. 55, n. 1, p. 58–65, Jan., 2010.

GOURLAY, B. S. et al. A new and high yielding synthesis of unstable pyrroles via a modified Clauson-Kaas reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 47, p. 799–801, Nov., 2006.

GRACIA, R. & MECERREYES, D. Polymers with redox properties: Materials for Batteries, Biosensors and More. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 2206–2214, Jan., 2013.

GULLAPELLI, K. et al. A facile synthesis of 1-aryl pyrroles by clauson-kaas reaction using oxone as a catalyst under microwave irradiation. **Bull. Chem. Soc. Ethiop.**, v. 33, n. 1, p. 143–148, Nov., 2018.

GUPTA, N. et al. Advances in sensors based on conducting polymers. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 65, p. 549–557, Abr., 2006.

GUTZLER, R. Band-structure engineering in conjugated 2D polymers. **Phys.Chem.Chem.Phys**, v. 18, p. 29092–29100, Set., 2016.

GVOZDENOVIĆ, M. M. et al. Electrochemical synthesis of electroconducting polymers. **Hem. Ind.**, v. 68, n. 6, p. 673–684, Nov., 2014.

HAMLIN, T. A. et al. Nucleophilic substitution (SN2): Dependence on nucleophile, leaving Group, central atom, substituents, and solvent. **Chem. Phys. Chem.**, v. 19, p. 1315–1330, 2018.

HIGASHIO, Y. & SHOJI, T. Heterocyclic compounds such as pyrrole, pyridines, pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines. **Applied Catalysis A: General**, v. 260, p. 251–259, 2004.

HILLMAN, A. R.; BROWN, R. M. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 8653–8661, Maio, 2012.

HOSSEINI, S. et al. Polypyrrole conducting polymer and its application in removal of copper ions from aqueous solution. **Materials Letters**, v. 149, p. 77–80, Mar., 2015.

HÜMMELGEN, I. A. et al. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 55–63 Jul., 1998.

JONES, N. et al. Vacuum metal deposition: factors affecting normal and reverse development of latent fingerprints on polyethylene substrates. **Forensic Science International**, v. 115, p. 73–88, Maio, 2001.

JOSEY, A. D. & JENNER, E. L. *N*-Functionally Substituted Pyrroles. **J. Org. Chem.**, v. 27, n. 7, p. 2466–2470, Jan., 1962.

KIEFER, R. Effect of polymerization potential on the actuation of free standing poly-3,4-ethylenedioxythiophene films in a propylene carbonate electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 681–688, Set., 2010.

KROON, R. et al. Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 6147–6164, Jul., 2016.

KUMAR, D. & SHARMA, R. C. Advances in Conductive Polymers. **Eur. Polymer. J.**, v. 34, n. 8, p. 1053–1060, Abr., 1998.

LEE, H. C. & GAENSSLEN, R. E. **Advances in Fingerprint Technology**. 2ª edição. 2001.

LIMA, D. I. Identificação de compostos orgânicos na química de produtos naturais por técnicas de RMN. 2013. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

LIMA, P. H. C. et al. Polímeros Condutores com Propriedades Electrocrômicas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 1–17, Jul., 2018.

LIU, L. et al. The effectiveness of strong afterglow phosphor powder in the detection of fingerprints. **Forensic Science International**, v. 183, p. 45–49, Nov., 2009.

LUND, H. & HAMMERICH, O. **Organic Electrochemistry: Revised and Expanded**, 4ª edição. 2001.

MA, Z. et al. Synthesis of Multi-Substituted Pyrrole Derivatives Through [3+2] Cycloaddition with Tosylmethyl Isocyanides (TosMICs) and Electron-Deficient Compounds. **Molecules**, v. 23, p. 1–19, Out., 2018.

MACEDO, I. O. & CAMPOS, A. F. C. Discussão da técnica de visualização térmica de impressões digitais em suportes metálicos. Brasil. 2011.

MADKOUR, S. et al. Development of latent fingerprints on non-porous surfaces recovered from fresh and sea water. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 7, n. 3, p. 1–12, 2017.

MAHATO, N. et al. Production of Utilizable Energy from Renewable Resources: Mechanism. Machinery and Effect on Environment. **Advanced Materials Research**, v. 1116 p. 1–32, Jul., 2015.

MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204–215, Jun., 2000.

MAZI, R. C. & JÚNIOR, A. D. P. Identificação biométrica através da impressão digital usando redes neurais artificiais. **Anais do XIV ENCITA (ITA)**, p. 19–22, Out., 2009.

MAZZINI JÚNIOR, E. G. et al. Fluorescent polymer nanofibers based on polycaprolactone and dansyl derivatives for development of latent fingerprints. **J Appl Polym Sci.**, v. 137, n. 49804, p. 1–11, Ago., 2020.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62–77, Ago., 2012.

MISHRA, A. K. Conducting Polymers: Concepts and Applications. **Journal of Atomic, Molecular, Condensate & Nano Physics**, v. 5, n. 2, p. 159–193, Mar., 2018.

MOHAMED, M. S. & FATHALLAH, S. S. Pyrroles and Fused Pyrroles: Synthesis and Therapeutic Activities. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 1–31, Jun., 2014

MOHAMED, M. S. et al. Synthesis Strategies and Biological Value of Pyrrole and Pyrrolopyrimidine. **JAPR**, v. 1, n. 1, p. 1–24, Nov., 2017.

MRIDULA & PRIYANKA. A Review on Classification of Fingerprint Images. **Journal of Electronics and Communication Engineering**, v. 9, n. 3, p. 61–66, Jun., 2014.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, n. 1, p. 01–11, Jun., 2006.

NETO, J. L. et al. A rainbow multielectrochromic copolymer based on 2,5-di(thienyl)pyrrole derivative bearing a dansyl substituent and 3,4-ethylenedioxythiophene. **Synthetic Metals**, v. 269, n. 116545, p. 1–8, Ago., 2020.

NETO, J. L. et al. Multielectrochromic amide-based poly(2,5-dithienylpyrrole) bearing a fluorene derivative: Synthesis, characterization, and optoelectronic properties. **Electrochimica Acta**, v. 379, n. 138173, p. 1–9, Mar., 2021.

NOGUEIRA, F. A. R. Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos. 2010. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

NOGUEIRA, F. A. R. Síntese e caracterização eletroquímica de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos e capacitores. 2014. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

OUELLETTE, R. J. & RAWN, D. Carboxylic Acids. **Organic Chemistry**, 2^a ed., p. 625–663, Academic Press, 2018.

PALMER, L. R. et al. Efficient Fingerprint Feature Extraction: Algorithm and Performance Evaluation. **6th International Symposium on Communication Systems, Networks and Digital Signal Processing**, p. 581–584, Jul., 2008.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**, 3^a ed., Thompson Learning, 2001.

PEIXOTO, A. S. & RAMOS, A. S. Filmes Finos & Revelação de Impressões Digitais Latentes. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, n. 22, n. 1/2, p. 29–47, 2010.

PRAKABARAN, E. & PILLAY, K. Nanomaterials for latent fingerprint detection: a review. **Journal of materials research and technology**, v. 12, p. 1856–1885, Mar., 2021.

REEVES, J. T. et al. The Reaction of Grignard Reagents with Bunte Salts: A Thiol-Free Synthesis of Sulfides. **Org. Lett**, v. 16, n. 4, p. 1196–1199, Fev., 2014.

RIBEIRO, A. S. & MORTIMER, R. J. Conjugated conducting polymers with electrochromic and fluorescent properties. **SPR Electrochemistry**, v. 13, p. 21–49, 2016.

ROCHA-FILHO, R. C. Polímeros condutores: Descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, n. 12, p. 11–14, Nov., 2000.

ROMERO, M. et al. Polymers Nucleation and Growth Mechanism: Solubility, a Determining Factor. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 10132–10141, Set., 2012.

ROSA, M. F. et al. Ciência Forense no Ensino de Química por Meio da Experimentação. **Química Nova na Escola**, v. 37, n. 1, p. 35–43, Fev., 2015.

SAPSTEAD, R. M. et al. Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4 ethylenedioxythiophene on stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 162, p. 119–128, Nov., 2015.

SAPSTEAD, R. M. et al. Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. **Faraday Discuss.**, v. 164, p. 391–410, Maio., 2013.

SARI, S. A. et al. Comparison between Latent Fingerprint Identification using Black Powder and Cyanoacrylate Glue. **Asian Journal of Chemistry**, v. 30, n. 12, p. 2615 – 2620, Out., 2018.

SEBASTIANY, A. P. et al. A utilização da Ciência Forense e da Investigação Criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos. **Educ. quím.**, v. 24, n. 1, p. 49–56, Set., 2012.

SETNER, B. et al. Unexpected racemization and the hydrogen-deuterium exchange of the hydrogen at the α -carbon of proline analogs containing the 5-azoniaspiro[4.4]nonyl-group. **Org Biomol Chem.**, v. 16, n. 5, p. 825–831, Jan., 2018.

SHAHBAZI, S. et al. Luminescence detection of latent fingermarks on non-porous surfaces with heavy-metal-free quantum dots. **Forensic Chemistry**, v. 18, p. 1–6, Jan., 2020.

SHANTHALA, V. S. et al. Synthesis, characterization and DC conductivity studies of polypyrrole/copper zinc iron oxide nanocomposites. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 5, p. 227–234, Fev., 2017.

SHI, Y. & YU, G. Designing Hierarchically Nanostructured Conductive Polymer Gels for Electrochemical Energy Storage and Conversion. **Chem. Mater.**, v. 28, p. 2466–2477, 2016.

SHIRAKAWA, H. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, Jun., 1977.

SILVA, A. J. C. et al. A multielectrochromic copolymer based on pyrrole and thiophene derivatives. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 103, p. 108–113, Mar., 2012.

SILVA, A. J. C. et al. Electrochemical and morphological characterization of poly(12-pyrrol-1-yl-dodecanoic acid). **Synthetic Metals**, v. 159, p. 2269–2272, Ago., 2009.

SILVA, D. C. Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SODHI, G. S. & KAUR, J. Physical developer method for detection of latent fingerprints: A review. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, p. 44–47, Maio., 2016.

TABBA, H. D. & SMITH, K. M. Anodic Oxidation Potentials of Substituted Pyrroles: Derivation and Analysis of Substituent Partial Potentials. **J. Org. Chem.**, v.49, p. 1870–1875, 1984.

THAKUR, A. V. & LOKHANDE, B. J. Effect of the molar concentration of pyrrole monomer on the rate of polymerization, growth and hence the electrochemical behavior of highly pristine PPy flexible electrodes. **Heliyon**, v. 5, n. 02909, p. 1–6, Nov., 2019.

TIRIBILLI, C. et al. On reduction of the drug diflunisal in non-aqueous media. **Monatsh Chem**, v. 146, p.807–812, Jan., 2015.

TOPALOGLU, N. Revised: Finger print classification based on gray-level fuzzy clustering co-occurrence matrix. **Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research**, v. 31, n. 3, p. 1307-1316, Maio, 2013.

TROTTER, I. M. Capítulo 2: Background and Related Work. **Mapping Fingerprints to Unique Numbers**, p. 7–24, Dez., 2007.

TZANKOVA, D. et al. Synthesis of pyrrole and substituted pyrroles. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 53, n. 3, p. 451–464, Dez., 2018.

WANG, Z. Clauson-Kaas reaction. **Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents**, p. 665–668, Wiley, 2010.

WIELAND, M. et al. Conductance and spectroscopic mapping of EDOT polymer films upon electrochemical doping. **Flex. Print. Electron.**, v. 5, p. 1–12, Mar., 2020.

WIGHTMAN, G. et al. The interaction of fingerprint deposits on metal surfaces and potential ways for visualisation. **Forensic Science International**, v. 249, p. 241–254, Fev., 2015.

XIE, Q. et al. Vapor-Phase Polymerized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) on a Nickel Nanowire Array Film: Aqueous Symmetrical Pseudocapacitors with Superior Performance. **Plos one**, v. 11, n. 11, p. 1–13, Nov., 2016.

XIAO, R. et al. Controlled Electrochemical Synthesis of Conductive Polymer Nanotube Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 4483–4489, Mar., 2007.

XU, Y. et al., Patterning of Conjugated Polymers for Organic Optoelectronic Devices. **Small**, v. 7, n. 10, p. 1338–1360, 2011.

YAMASHITA, B. & FRENCH, M. Capítulo 7: Latent print development. **The fingerprint sourcebook**. p. 1–67, 2012.