

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**IMOBILIZAÇÃO DE CORANTES FLUORESCENTES EM SÍLICA PARA  
OBTENÇÃO DE MATERIAIS APLICADOS EM PAPILOSCOPIA**

**Aline Buchebum de Araujo**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, Maio 2023.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**IMOBILIZAÇÃO DE CORANTES FLUORESCENTES EM SÍLICA PARA  
OBTENÇÃO DE MATERIAIS APLICADOS EM PAPIOSCOPIA**

**Aline Buchebuam de Araujo**

Dissertação realizada sob a orientação do Profa. Dra. Leandra Franciscato Campo e co-orientação do Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

## **Agradecimentos**

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus e tudo que me concedeu nesta vida para chegar até aqui. A minha orientadora professora Leandra Franciscato Campo pela orientação, dedicação aprendizagem, apoio e também pelos conselhos quando tinha problemas pessoas durante essa trajetória. Obrigada por todos os conhecimentos que me passou!

Aos colegas de laboratório, que sempre estavam dispostos a me ajudar e me orientar em uma decisão, que me ensinaram tanto e me toleraram nos dias difíceis, com certeza desejo levar todos vocês em meu coração para toda minha vida. Mas um agradecimento especial ao apoio da colega Elisa Magno Nunes de Oliveira que que tenho admiração e gratidão pela ajuda.

Aos colegas dos laboratórios do prédio que emprestavam reagentes e me salvavam com um carregador kkkkkk.

Um agradecimento especial aos amigos e familiares que muito me ajudaram tanto nas horas de dúvida se o passo que estava dando era o melhor para mim, quanto para comemorar comigo minhas conquistas.

Aos funcionários do Instituto de Química obrigada pelos serviços prestados e por terem tanta paciência.

Aos meus familiares pelo apoio e compreensão quando não podia estar presente, mas gostaria.

Por fim, mais do que um agradecimento, uma dedicatória deste trabalho, ao meu companheiro Mickael e meus pais Cleoni e Claudio muito obrigada por tudo, pelas horas ruins, pelas horas boas, por me apoiar financeiramente e emocionalmente, por terem tanta paciência e me motivarem a ser uma pessoa melhor. Este trabalho também é de vocês e para vocês!

### **Lista de trabalhos gerados**

Este trabalho foi apresentado em um congresso nacional com o título “Sílica verde funcionalizada com corantes fluorescentes” de autoria De Araujo, A.B.; Schmude, A.; Reis, C.F.; Balzaretto, N.M.; Campo, L.F. foi apresentado na forma de poster por Angelika von Schmude no 24º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 – CBECiMat) no período de 06 a 10 de novembro de 2022, em Águas de Lindóia - SP - Brasil.

## SUMÁRIO

Agradecimentos .....	iii
Lista de trabalhos gerados .....	iv
LISTA DE FIGURAS .....	vi
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 SÍLICA VERDE.....	3
2.1.1 Sílica Organofuncionalizada .....	4
2.2 PAPILOSCOPIA .....	7
2.3 MATERIAIS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE .....	9
2.3.1 Técnica Do Empoamento .....	9
2.3.2 Pós Fluorescentes .....	10
2.3.3 Corantes ESIPT .....	13

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Incorporação de um corante orgânico durante o processo sol-gel. Adaptado da referência 23. ....	5
Figura 2. Estrutura de uma sílica contendo um corante benzazol covalentemente ligado à rede inorgânica. Fonte: A autora. ....	6
Figura 3. (A) Cristas e vales em uma impressão digital. (B) Elementos que compõem os três níveis de características das impressões digitais. <sup>10</sup> .....	8
Figura 4. Estruturas de pequenas moléculas orgânicas com característica de emissão induzida por agregação usadas em revelações de impressões digitais latentes. Adaptado da referência 9. ....	12
Figura 5. Ilustração do processo ESIPT para os corantes benzazóis. Fonte: A autora.....	14
Figura 6. Alguns exemplos de moléculas orgânicas que apresentam ESIPT. Fonte: A autora. ....	15

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIATURAS E UNIDADES

- HBO – 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol  
HBT – 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzotiazol  
HBI – 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol  
SV – Sílica verde  
R1 – 2-(5-(trietoxissilil)propil)ureia-2-hidroxifenil)benzoxazol  
R2 – 2-(5-(trietoxissilil)propil)ureia-2-hidroxifenil)benzotiazol  
R3 – 2-(5-(trietoxissilil)propil)ureia-2-hidroxifenil)benzimidazol  
ESIPT – Transferência intramolecular de prótons em estado excitado  
TEOS – Tetraetilortosilicato  
IPTES – 3-(trietoxissilil)propil isocianato  
BET – Burnauer-Emmett-Teller  
RMN – Ressonância magnética nuclear  
XRD – Difração de Raios X  
TGA – Termogravimetria ou análise termogravimétrica  
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
FL – Fluorescência  
IDLs – Impressões digitais latentes  
 $\lambda$  – Comprimento de onda  
nm – Nanômetro  
g – Grama  
mM – Milimolar  
mmol – Milimol  
mL – Mililitro  
 $\mu\text{m}$  – Micrômetro  
E – Enol no estado fundamental  
E\* – Enol no estado excitado  
K\* – Ceto no estado excitado  
K – Ceto no estado fundamental

## RESUMO

A biomassa de resíduos agrícolas é um dos tópicos mais desafiadores para reduzir a poluição no meio ambiente, pois ela se múltipla constantemente todos os dias. O arroz é uma das principais culturas cultivadas em todo o mundo, tem alto teor de silício se tornando uma biomassa promissora em muitos campos de pesquisa e aplicações industriais. Neste trabalho, materiais luminescentes à base de sílica proveniente do beneficiamento das cinzas de casca de arroz contendo diferentes corantes foram obtidos e caracterizados. A imobilização química dos corantes na sílica foi realizada utilizando-se o reagente silanizante 3-(trietoxisilil)propilisocianato. A morfologia, composição química, bem como as características fotoluminescentes dos materiais obtidos foram investigadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, Difração de Raios-X, Termogravimetria, Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio e Espectroscopia de Emissão de Fluorescência no estado sólido. Os materiais fluorescentes a base de sílica verde foram testados como pós reveladores de impressões digitais latentes em superfícies de vidro. Os resultados mostraram que as impressões digitais latentes foram reveladas com alto contraste quando submetidas à luz ultravioleta, o que torna viável a utilização destes materiais pelas polícias técnico-científicas brasileiras.



## **ABSTRACT**

Biomass from agricultural waste is one of the most challenging topics to reduce pollution in the environment, as it constantly multiplies every day. Rice is one of the main crops grown worldwide, it has a high silicon content making it a promising biomass in many fields of research and industrial applications. In this work, silica-based luminescent materials derived from the processing of rice husk ashes containing different dyes were obtained and characterized. Chemical immobilization of dyes on silica was performed using the silanizing reagent 3-(triethoxysilyl)propylisocyanate. The morphology, chemical composition, as well as the photoluminescent characteristics of the obtained materials were investigated using the techniques of Scanning Electron Microscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Thermogravimetry, Nitrogen Adsorption/Desorption Isotherms and Spectroscopy Solid State Fluorescence Emission. Green silica-based fluorescent materials were tested as latent fingerprint developer powders on glass surfaces. The results showed that latent fingerprints were revealed with high contrast when subjected to ultraviolet light, which makes the use of these materials feasible by the Brazilian technical-scientific police.

# 1. INTRODUÇÃO

O cultivo do arroz está entre as quatro principais culturas agrícolas no mundo e é um dos alimentos mais consumidos mundialmente, sendo o Brasil um dos maiores produtores deste grão. Porém, as cascas do arroz geram um problema ambiental enorme devido ao seu descarte por queima a céu aberto ou aterro, causar grandes impactos ambientais, como emissão de gases de efeito estufa consequentemente a poluição do ar, desperdício de energia, ocupação de uma grande quantidade de espaço, por ter baixo valor nutritivo e natureza dura, também considerando que a casca leva aproximadamente cinco anos para se decompor esta casca de arroz geralmente não era utilizada comercialmente.<sup>1-5</sup>

É extremamente importante a busca por fontes alternativas de produtos de base biológica, pois os resíduos agrícolas estão se tornando um problema incontornável. A geração de energia sustentável a partir de produtos agrícolas e seus subprodutos (resíduos) são atrativos econômicos e de consumo conscientes, suas propriedades não tóxicas, biodegradáveis e renováveis estão substituindo fontes não renováveis e que agredem o meio ambiente.<sup>1,6,7</sup>

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), também conhecido como sílica, é um dos principais constituintes das cinzas das cascas de arroz e pode ser utilizado nas indústrias em materiais diversos como baterias de lítio, tintas, catalisadores, absorventes em geral, plásticos, borracha, revestimentos, eletrônicos, ótica, refratários, indústria de cerâmica e vidro, indústria civil, adsorção de gás, biomedicina entre outras matérias.<sup>1,6,7</sup>

As impressões digitais latentes (IDL) são impressões incolores depositadas em superfícies pelo suor (resíduo) liberado pelos poros presentes em todo nosso corpo. A impressão digital é uma imagem espelhada dos padrões das cristas e vales, contornos formados pelos dedos quando em contato com uma superfície, e com auxílios de técnicas de identificação e revelação podemos visualizar estas minúcias, que podem ser classificadas em até três níveis dependendo da clareza e nitidez da revelação dessa IDLs.<sup>8-10</sup>

O uso de impressões digitais como recurso biométrico representa o método mais importante de identificação humana no campo das ciências forenses por mais de 100 anos, devido à sua exclusividade e consistência duradoura ao longo da vida.<sup>9</sup>

A revelação de uma IDL pode ser feita com métodos físicos e/ou químicos, ópticos, métodos eletroquímicos ou instrumentais, podendo ser usados sozinhos ou em combinação para melhoramento da visibilidade das IDLs. Esta escolha de qual método utilizar depende de vários

fatores principalmente das características físicas do substrato onde a impressão está depositada, como porosidade, textura, condição de humidade, cor e do envelhecimento da impressão latente.<sup>8,11-14</sup>

Um bom agente de revelação deve fornecer alto contraste, boas propriedades de aderência, sensibilidade e seletividade na superfície revelada. O método mais utilizado pela perícia é a revelação com pós (também chamado *dusting*) que consiste na aplicação de partículas finamente divididas que se aderem fisicamente aos componentes aquosos e/ou oleosos dos resíduos dos dedos ou mãos em uma superfície. O pó fica aderido mecanicamente ao resíduo de suor definindo os padrões de crista.<sup>14-16</sup>

A maioria dos pós comerciais usa um pigmento que serve para proporcionar uma visualização mais eficaz, oferecendo contraste e definição contra a superfície de fundo, podendo ainda ser melhorado através da fluorescência, pois esta oferece uma vantagem notória em alcançar imagens com alto contraste e resolução. Assim, a visualização ocorrerá via luz refletida (pós claros), luz absorvida (pós escuros) e luminescência (pós fluorescentes), podendo ambas serem combinadas.<sup>9,15</sup>

No presente trabalho, o uso de sílica a partir das cinzas da casca de arroz (sílica verde) foi usada para transformar recursos renováveis abundantes e permitir a obtenção de um material de biomassa como matéria-prima para suporte de corantes. Corantes derivados de hidróxifenil benzazóis são particularmente interessantes pois apresentam excelentes propriedades fotofísicas, emissão altamente fluorescente com um grande deslocamento de Stokes devido a um mecanismo de transferência intramolecular de prótons no estado eletrônico excitado (ESIPT). Se uma molécula apresenta uma estrutura onde haja uma interação de ligação de hidrogênio intramolecular entre um doador de ligação de hidrogênio e um receptor de ligação de hidrogênio, esta poderá exibir este tipo de mecanismo de fluorescência.<sup>17-19</sup> Os corantes ESIPT já explorados pelo grupo foram imobilizados na sílica verde através do agente de acoplamento 3-(trióxissilil)propil isocianato (IPTES).<sup>13,17,18</sup> Os materiais híbridos fluorescentes tem potencial uso como reveladores de imagens fluorescentes para impressões digitais latentes.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SÍLICA VERDE

Cada vez mais a busca por geração de energia sustentável a partir de produtos agrícolas e seus subprodutos (resíduos) são atrativos econômicos e de consumo conscientes, por serem consideradas uma matéria-prima potencial para a preparação de produtos de alto valor e materiais funcionais, devido às suas propriedades não tóxicas, biodegradáveis e renováveis. O silicato é um material que pode ser encontrados nas formas cristalina e amorfa. A forma amorfa de alta pureza do SiO<sub>2</sub> tem diversas aplicações industriais, podendo ser utilizado em materiais variados como baterias de lítio, tintas, catalisadores, absorventes, plásticos, borracha, revestimentos, eletrônicos, ótica e refratários. Já a forma cristalina é amplamente utilizada na indústria de cerâmica, entre outros matérias.<sup>1,6,7</sup>

É de extrema importância encontrar fontes alternativas de produtos de base biológica, pois em termos de área total de plantio e produção, as quatro principais culturas cultivadas no mundo são arroz, trigo, cana-de-açúcar e milho e seus resíduos agrícolas estão se tornando um problema incontrolável.<sup>1-3</sup>

A utilização da casca do arroz está se tornando cada vez mais crucial ambientalmente e economicamente, por se tratar de um insumo da produção de arroz, alimento mundialmente consumido por cerca de 30% da população global diariamente e que chega a ser cultivado em uma escala de milhões de toneladas ~10<sup>11</sup> kg/ano todos os anos em muitas partes do mundo aproximadamente 1% da superfície terrestre, levando a uma grande quantidade de resíduos.<sup>1-3</sup>

A casca de arroz representa de 20% a 25% da matéria seca do arroz geralmente separada nos centros de processamento, e apenas ~20% da palha de arroz é utilizada para fins práticos, como ração animal, produção de biocombustíveis, papel, fertilizantes, uma grande parte dessa biomassa ainda é inutilizada ou queimada a céu aberto.<sup>1-3</sup>

No processo de moagem durante o beneficiamento do arroz cerca de 78% do peso equivalem ao arroz para consumo humano, trincas e farelo. O restante dos 22% é a casca gerada como resíduo, sendo esta composta por cerca de 75% de matéria orgânica volátil e 25% de matéria possível de ser convertida em cinzas após o processo de queima. A cinza da casca de arroz é composta por cerca de 85-90% de sílica, encontrada principalmente em estado amorfo, o que vai depender da temperatura e do tempo de sua queima. Estima-se que no ano de 2010 a produção global de arroz foi de 678 milhões de toneladas, o que gerou cerca de 149,16 milhões de toneladas de casca de arroz e conseqüentemente 37 milhões de toneladas de cinzas após a

sua queima. Em 2016 essa produção mundial chegou a 748,0 milhões de toneladas segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO).<sup>4,5</sup>

Sua decomposta por bactérias não pode ser feita facilmente e nem ser solúvel em água, devido a sua superfície ser dura, conter alto teor de silício e baixo teor de proteínas e lignina, o que gera preocupação devido ao seu desgaste em grandes quantidades.<sup>4,5</sup>

Mesmo este resíduo agrícola ser resistente, de difícil decomposição e ter baixo valor nutricional, ele pode ser utilizado em várias áreas como adsorção, isolantes, pigmentos, cimentos, armazenamento de energia além de ser utilizado nas áreas da biologia e biomedicina, pois tem ótima biocompatibilidade e estabilidade físico-química, características que por muitos anos foi ignorada. Este material gerou um grande impacto ambiental por ser descartado indevidamente, gerando um aumento em grandes problemas do século XXI como efeito estufa pela queima de resíduos, desperdício de energia, ocupação de grande espaços como aterros e a destinação de resíduos representa um grande desafio para a maioria da população.<sup>1,7</sup>

A casca do arroz que seria o revestimento dos grãos de arroz é composta por matéria orgânica (50% de celulose, hemicelulose e de 25 a 30% de lignina) e minerais (dióxido de silício e oligoelementos). Sua calcinação produz um teor de cinzas de 10 a 20% maior do que comparado a outros combustíveis de biomassa. Mais de 80% dessas cinzas é composta por dióxido de silício com algumas impurezas menores como  $K_2O$ ,  $Na_2O$  e  $Fe_2O_3$  entre outros. Através da incineração da casca de arroz e pré-tratamentos como lixiviação em ácidos podemos ainda melhorar a pureza do  $SiO_2$  em aproximadamente 98-99%. Além de se tratar de uma excelente matéria prima, esta biomassa tem alto teor de silício e isto tem atraído muito os pesquisadores além de possuir outras propriedades únicas, como alta porosidade, peso leve e área de superfície alta, promovendo assim a ecologia industrial.<sup>1,3,7,20,21</sup>

### **2.1.1 Sílica Organofuncionalizada**

O processamento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem atraído muito interesse há vários anos tanto na pesquisa acadêmica como na indústria. Os métodos de obtenção destes materiais híbridos geralmente envolvem processos de polimerização pela rota sol-gel ou pela inserção do componente orgânico no material inorgânico.<sup>22</sup>

As propriedades dos materiais híbridos (óptica, mecânica, separação, catálise, estabilidade a tensões químicas e térmicas) não resultam simplesmente da soma das contribuições individuais de seus componentes, mas também da forte sinergia pela presença de

uma interface híbrida. Por esta razão, os materiais híbridos foram classificados em duas classes principais, dependendo da natureza da interface entre os componentes orgânicos (ou biológicos) e inorgânicos. A classe I que inclui híbridos nos quais os componentes orgânicos e inorgânicos interagem por meio de interações físicas como as forças de van der Waals, pontes de hidrogênio ou por forças eletrostáticas. Já a classe II corresponde a materiais híbridos nos quais os componentes orgânico e inorgânico estão unidos por ligações químicas covalentes ou iônicas.<sup>22</sup>

No período entre 1600 a 1940 o desenvolvimento da química dos silicatos, silício e seus alcóxidos e compostos orgânicos do silício (organossilanos) deram origem ao desenvolvimento industrial dos silicones.<sup>22</sup> Na década de 1980, pesquisadores como H. Schmidt (Alemanha) e K. Andrianov (Rússia) propuseram as primeiras sínteses de precursores moleculares organicamente modificados chamados de organoalcossilanos. Assim, os chamados ORMOSIL (acrônimo em inglês para *Organically Modified Silicates*) foram propostos, devido à estabilidade da ligação Si–C e sua hidrólise e condensação que permite a incorporação de funções orgânicas em redes inorgânicas. A utilização de uma contraparte orgânica também foi prevista para ajustar a cinética de gelificação e controlar melhor o processo de modelagem.<sup>22</sup>

Para a obtenção dos híbridos do tipo I, em geral, a incorporação de moléculas orgânicas na sílica pode ser feita durante o processo sol-gel através da imersão do gel em uma solução contendo a molécula orgânica. Nestes casos, um precursor inorgânico como o tetraetilortossilicato (TEOS) juntamente com um solvente (água ou álcool) passa pelos processos de hidrólise e o policondensação formando uma rede de sílica (inorgânica) ao redor do corante (orgânico) aprisionando-o, como ilustrado na Figura 1.<sup>23</sup>

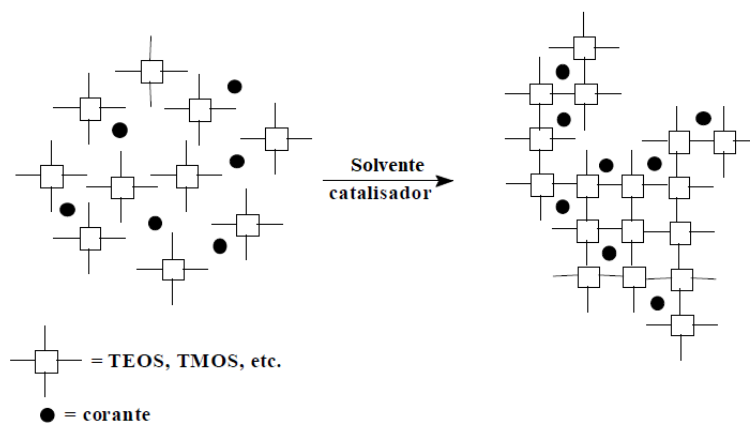


Figura 1. Incorporação de um corante orgânico durante o processo sol-gel. Adaptado da referência 23.

No caso dos híbridos do tipo II, a ligação covalente entre uma molécula orgânica e a sílica pode ser feita a partir da modificação da superfície da sílica utilizando-se alcóxidos de silício como por exemplo o 3-(trietoxissilil)propil-isocianato (IPTES).<sup>23</sup> Desta maneira, o IPTES liga-se na sílica pelo processo de hidrólise e condensação iniciado pelos grupos silanóis da sílica (OH-Si), e uma molécula orgânica que contenha, por exemplo, um grupo amino (-NH<sub>2</sub>) pode ligar-se quimicamente ao grupo isocianato (O=C=N) do IPTES (Figura 2). Uma outra forma de obtenção dos híbridos do tipo II se dá pela silanização da molécula orgânica, a qual será capaz de ligar-se covalentemente na sílica através da hidrólise e condensação iniciado pelos grupos silanóis da sílica (OH-Si). A Figura 2 ilustra o método de obtenção dos híbridos do tipo II.

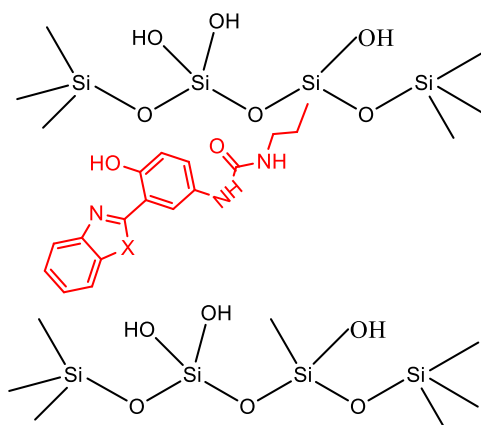


Figura 2. Estrutura de uma sílica contendo um corante benzazol covalentemente ligado à rede inorgânica. Fonte: A autora.

Tanto a partir dos híbridos do tipo I como do tipo II podem ser obtidos materiais fotoluminescentes à base de sílica. A sílica proveniente da casca de arroz tem alta área de superfície o que permite a sua modificação para torna-la fotoluminescente para aplicação em diversos campos de estudo.<sup>24,25</sup> Neste trabalho utilizou-se corantes fluorescentes como o da Figura 2, os quais foram imobilizados em sílica verde através do agente de acoplamento IPTES.<sup>13,17,18</sup> Os materiais híbridos fluorescentes tem potencial uso como reveladores de imagens fluorescentes para impressões digitais latentes.

## 2.2 PAPILOSCOPIA

A palavra papiloscopia vem do grego e do latim, sendo que *papilo* quer dizer papila e *skipêin* significa examinar, esta é a ciência que estuda a análise e identificação de papilas dérmicas dos seres humanos que conhecemos como impressões digitais (tecnicamente datilograma ou dermatoglifo).<sup>14</sup>

As papilas são pequenas saliências cônicas presentes na superfície da pele ou nas membranas mucosas, as marcas causadas pelos dedos são formadas pelo suor liberado pelos poros presentes em grande quantidade nas cristas dos dedos.<sup>8,14</sup>

As impressões digitais são a imagem espelhada desses contornos formados por padrões das cristas, únicas em cada pessoa e são formados na barriga da mãe. Esta característica é chamada de unicidade ou individualidade e acompanham este indivíduo até a morte, apresentando pouca variação propriedade de imutabilidade. Por fim, tem a capacidade de resistirem à ação do tempo, conhecida por perenidade, podendo assim ser classificadas e associadas a cada indivíduo distinto.<sup>8</sup>

As impressões digitais latentes são aquelas que não são visíveis a olho nu quando depositadas em superfícies pelo suor. Os resíduos consistem em secreções das glândulas écrinas (suor), sebáceas e apócrinas encontrados na palma da mão, cabeça e nariz. O suor contém água (>98%), minerais (0,5%) e compostos orgânicos (0,5%). O suor écrino consiste em proteínas, uréia, aminoácidos, ácido úrico, ácido lático, açúcares, creatinina e colina, enquanto o suor sebáceo consiste em glicerídeos, ácidos graxos, ésteres de cera, esqualeno e ésteres de esteróis.<sup>8-</sup>

10

A impressão digital é um desenho espelhado dos padrões das cristas (levantadas) e sulcos (vales ou recuos) formados quando o dedo fica em contato com uma superfície como está representado na *Figura 3(A)*. Com o auxílio de técnicas de identificação podemos classificar algumas características específicas das impressões digitais, as quais são utilizadas posteriormente para efetuar a identificação de pessoas suspeitas em cenas de crimes ou de corpos. Estas características são divididas em primeiro, segundo e terceiro níveis representados na *Figura 3(B)*.<sup>8-10</sup>



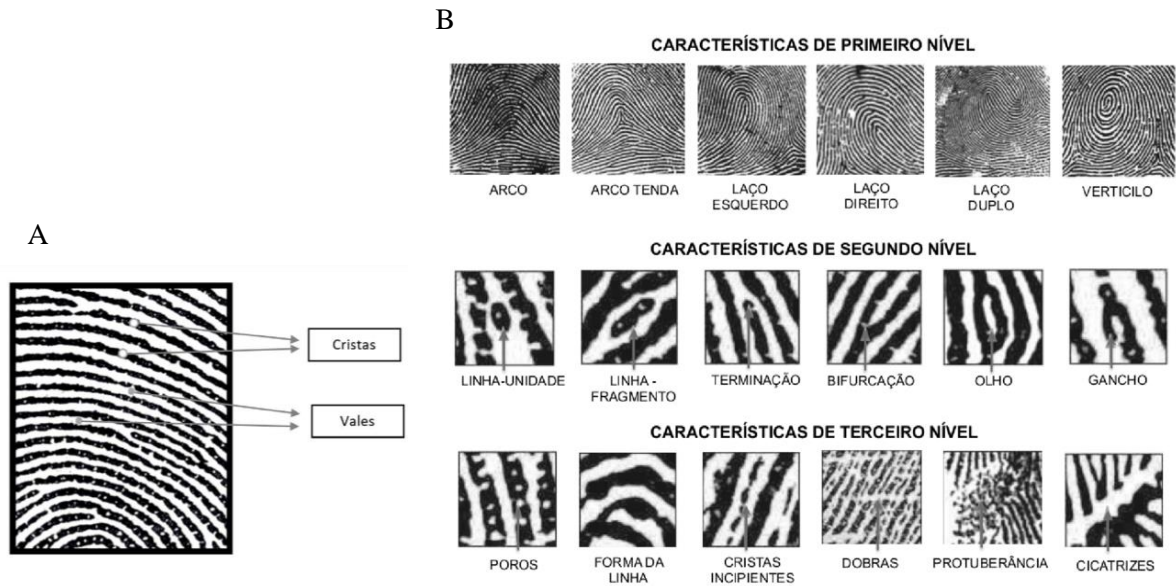


Figura 3. (A) Cristas e vales em uma impressão digital. (B) Elementos que compõem os três níveis de características das impressões digitais.<sup>10</sup>

Alguns fatores como idade, sexo, estado de saúde, dieta, medicação e presença de contaminantes na superfície das pontas dos dedos relacionados ao doador afetam a composição química das impressões digitais latentes, Isto muda ainda mais com o passar do tempo devido à evaporação de seus constituintes voláteis, ou devido a ação de microorganismos e exposição a luz e/ou ao calor.<sup>8</sup>

A papiloscopia é o ciência dentro da perícia que usa as digitais para identificar os seres humanos, seja para investigação de falsidade ideológica, seja estabelecendo provas para crimes ou reconhecendo corpos em decomposição ou sem identificação. Esta comprovação direta é uma prova muito forte em razão de ser incontestável, devido a suas singularidades.<sup>14,26</sup>

As impressões digitais são uma das formas mais valiosas e importantes de evidência, pois podem ser encontradas em armas ou objetos presentes na cena do crime e são usadas para vincular e identificar o suspeito ou criminoso e até mesmo a vítima à cena do crime. Embora ainda seja um dos melhores meios para a identificação individual, é de difícil recuperação e muitas vezes é perdida durante o processo de revelação ou coleta, devido ao uso incorreto do método de revelação escolhido.<sup>8,11-14</sup>

Um agente de revelação ideal deve fornecer alto contraste, boas propriedades de aderência, sensibilidade e seletividade. As impressões digitais latentes podem ser reveladas de diferentes maneiras sejam elas físicas, químicas, métodos eletroquímicos ou instrumentais. O método óptico é de natureza não destrutiva e utiliza radiação eletromagnética de comprimentos

de onda apropriados para visualizar as marcas de dedos latentes. Já o método físico envolvendo apenas a interação física com depósitos de impressões em um substrato (pulverização e deposição metálica). No método químico podem ser usadas substâncias para fazer a revelação, convertendo qualquer constituinte particular do suor em um derivado colorido ou explorando a afinidade de uma substância com o suor, dando contraste com o substrato. Os diferentes métodos podem ser usados sozinhos ou em combinação para aumentar a visibilidade das impressões (fumaça de cianoacrilato e solução de corante).<sup>8,11-14</sup>

A escolha de qual método deve ser usado depende de vários fatores principalmente das características físicas do substrato onde a impressão está depositada, como sua porosidade (porosa, semiporosa e não porosa), textura (lisa e áspera), condição (seca e úmida) e sua cor. Outro fator que garante o sucesso do método de detecção é o envelhecimento da impressão latente.<sup>8,13,14</sup>

Os efeitos da variação na força aplicada, área, ângulo e tempo de contato também são fatores que controlam a reprodutibilidade e a consistência das impressões digitais e podem afetar a qualidade das marcas latentes deixadas na cena do crime. Um dado interessante é que impressões digitais também podem ser datadas, o que ajuda também em cenas de crime.<sup>8</sup>

O contraste entre as cristas e o substrato é um fator essencial para a utilização da impressão digital revelada. Com este contraste podemos fazer o reconhecimento e a caracterização de minúcias. Mas o contraste perfeito é muito difícil de ser alcançado, pois estamos lidando com superfícies difíceis e diversas.<sup>12</sup>

## **2.3 MATERIAIS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÃO DIGITAL LATENTE**

### **2.3.1 Técnica Do Empoamento**

Um pó utilizado na revelação de IDLs eficaz deve ter características tais como: partículas pequenas, alta área de superfície, partículas esféricas, boa dispersão, seletividade, sensibilidade, afinidade pelo resíduo da marca, porém uma mínima interação com o substrato onde a marca está transferida, a fim de elucidar uma melhor resolução da impressão digital para que ela possa ser estudada com maior confiança e clareza. O método do pó ou empoamento é um método de revelação físico que se destaca pela facilidade de aplicação e boa adesão a resíduos da impressão, principalmente em superfícies não porosas. Os pós podem ser classificados como metálicos, magnéticos, coloridos e fluorescentes. O método do pó é

indispensável para o reconhecimento das impressões digitais em objetos encontrados em cenas de crime que não podem ser transportados para análises em laboratório.<sup>11,13</sup>

Na técnica do empoamento, as partículas dos pós se aderem ao componente úmido e oleoso do resíduo da marca dos dedos, por isso é de extrema importância o tamanho, a forma e o estado de aglomeração destas partículas para que a adesão seja suficiente para um bom contraste com a superfície analisada. Na maioria das formulações comerciais encontradas, o pó é composto por partículas de tamanho variando entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ . O pó preto é o mais comumente utilizado e geralmente contém óxido de ferro, negro de lâmpada, breu, terra de fuller e dióxido de manganês e também substâncias adesivas que aumentam a aderência.<sup>11</sup>

Vários estudos foram feitos para entender os mecanismos envolvidos no processo de detecção de marcas digitais através do empoamento, sendo a interação eletrostática a hipótese comumente aceita. Porém, em alguns casos a interação pode se dar por via química. Em um estudo feito com nanopartículas de óxido de silício variando critérios como grupos químicos enxertados na superfície, parâmetros como pH das soluções e o potencial zeta, foi evidenciado que a interação entre o revelador e o resíduo da digital é conduzida quimicamente, onde os grupos carboxila enxertados nas superfícies reagiram com os grupos amina da secreção residual da marca digital. Esta questão de mecanismos de interação envolvendo o reagente de detecção e o resíduo da marca digital ainda precisa ser mais estudado nas áreas de pesquisa científica.<sup>27</sup>

### **2.3.2 Pós Fluorescentes**

Geralmente nas cenas de crime, as impressões digitais estão incompletas ou danificadas o que acaba necessitando de mais detalhes de precisão de terceiro nível para serem reconhecidas pelos peritos. O uso dos pós fluorescente para o reconhecimento de impressões digitais latentes com fundo oculto tem vantagens notórias comparando-se com os pós tradicionais alcançando imagens com alto contraste e resolução.<sup>9</sup>

Hoje no mercado existe uma grande variedade de pós luminescentes para a revelação de impressões digitais latentes. Entretanto a recuperação destas impressões latentes em superfícies multicoloridas ainda é um desafio, pois a falta de contraste observada entre as impressões digitais reveladas e o substrato usando os pós tradicionais ainda causa uma demanda constante, pois os pós disponíveis não são seletivos o bastante. Os pós brancos, pretos ou cinzas que são comumente usados não possuem propriedades luminescentes.<sup>12</sup>

Os pós fluorescentes geralmente são compostos de pequenas moléculas orgânicas

fluorescentes e podem ser utilizados em diversas superfícies, porém quase sempre necessitam de um meio para se dispersarem para melhorar aspectos como baixa biocompatibilidade, baixa solubilidade em água, baixa afinidade com resíduos de impressões digitais e a toxicidade. Alguns exemplos são corantes benzazóis, fluoresceína, rodamina B, rodamina 6G, azul de coomassie e curcumina.<sup>9</sup> Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de materiais orgânicos fluorescentes à base de moléculas pequenas e à base de polímeros, bem como suas vantagens e desvantagens para uso em identificação de impressão digital latente em cenas de crime.<sup>9</sup>

Tabela 1. Materiais fluorescentes utilizados na revelação de impressões digitais latentes e suas vantagens e desvantagens.<sup>9</sup>

<b>Material</b>	<b>Especificações</b>	<b>Vantagens e desvantagens</b>
Moléculas orgânicas pequenas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corantes benzazólicos</li> <li>- 3,6-Bis(4-clorofenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona (Pigment Red 254)</li> <li>- Isotiocianato de fluoresceína (FITC)</li> <li>Rodamina B</li> <li>- Rodamina 6G</li> <li>- Azul de coomassie</li> <li>- Curcumina</li> <li>- Safranina O</li> <li>- Vermelho Ponceau 4R/Vermelho ácido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pequenas moléculas orgânicas fluorescentes só poderiam ser usadas em situações limitadas, devido à baixa afinidade com resíduos de impressões digitais e outras propriedades físicas e químicas. Entre os corantes alimentares geralmente apenas a curcumina apresenta bom contraste.</li> </ul>
Moléculas orgânicas com matrizes diferentes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amido</li> <li>- Tipos de argila (montmorilonita e diatomita)</li> <li>- Sílica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Validadas como excelentes pós LFP em várias superfícies; reduzem o risco de toxicidade inerente; eficientes e promissores para detectar impressões digitais frescas e não frescas em substratos porosos e não porosos; alta estabilidade dos reveladores fluorescentes permitindo a preservação das impressões latentes desenvolvidos por muito tempo sem degradação; boa aderência; facilidade de funcionalização; excelente biocompatibilidade.</li> </ul>
Moléculas fluorescentes com emissão induzida por agregação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Difenilpirimidinonas (DPPS-1 e DPSA)</li> <li>- Acridinedionas (ADDPh e ADDSi)</li> <li>- Imidazóis (IMD FTs)</li> <li>- Bases de Schiff</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visualização de impressões digitais latentes com alto contraste e cores diferentes em métodos úmidos usando soluções diferentes.</li> <li>- Alguns materiais exibiram detalhes de primeiro e segundo nível, e outros chegando até aos detalhes de terceiro nível (poros de suor) em várias superfícies</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sonda solúvel em água TPA-10H.</li> <li>- Tetrafeniletano com difenilamina múltipla (TPE-4DPA)</li> <li>- Salicilaldeído azina (SAA)</li> </ul> <p>Algumas moléculas são mostradas na Figura 4.</p>	<p>porosas/semiporosas/não porosas sob uma luz UV de 365 nm.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Os materiais orgânicos ativos de emissão induzida por agregação podem trazer mais cores de emissão, fácil funcionalização e métodos de desenvolvimento rápido para imagens de impressões digitais latentes.</li> <li>- A sonda solúvel desenvolvida exibiu excelente desempenho de imagem de fluorescência de impressões digitais latentes sob luz de 405 nm em uma variedade de substratos (papel alumínio, aço inoxidável, vidro, couro, etc.) eram evidentes e intactas com detalhes de nível 1–3, incluindo detalhes nanoscópicos.</li> </ul>
<p>Polímeros orgânicos fluorescentes</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polímeros semicondutores</li> <li>- Ninidrina incorporada na matriz de pontos de polímero fluorescente</li> <li>- Oligômero conjugado com nanopartículas de silício</li> <li>- Oligômero conjugado emissivo vermelho com o transportador epóxi-nanopartículas de silício.</li> <li>- Polieletrólito conjugado de emissão aprimorada induzida por agregação.</li> <li>- Sistema de bicamada baseado em polímeros conjugados e fluorescentes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mostraram as habilidades de leitura dupla colorimétrica e fluorescente para detectar impressões digitais latentes em superfícies porosas e não porosas, com clareza de detalhes de nível 1–3, alto contraste, alta seletividade e baixa interferência de fundo.</li> <li>- Imagens fluorescentes de impressões digitais latentes em diferentes substratos; exibiram padrões claros de impressão digital azul sob luz UV de 365 nm, mantendo resolução e contraste suficientemente altos entre as cristas e espaços.</li> <li>- O sistema de bicamada fornece imagens com alta definição dos detalhes de primeiro nível e segundo nível em luz visível e ultravioleta para identificação pessoal.</li> </ul>

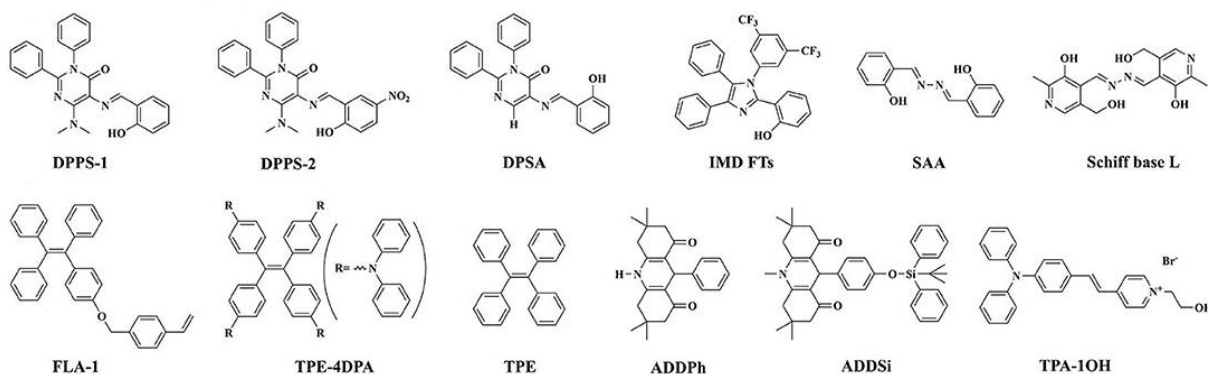


Figura 4. Estruturas de pequenas moléculas orgânicas com característica de emissão induzida por agregação usadas em revelações de impressões digitais latentes. Adaptado da referência 9.

Em um estudo nanopartículas de sílica monodispersas e esféricas obtidas a partir do tratamento da casca de arroz, foram suspensas em etanol com diferentes corantes naturais como curcumina, antocianina azul e roxa e pigmentos de caroteno, extraídos do açafrão, flor de ervilha azul, repolho roxo e pimenta vermelha seca, respectivamente, e também com outros corantes sintéticos (safranina O, corante alimentar azul brilhante FCF, corante alimentar vermelho Ponceau 4R), o pigmento concentrado e uma quantidade predeterminada de pó de amido de milho foram adicionados à suspensão e agitados vigorosamente para garantir a dispersão homogênea dos pigmentos. Após o solvente ser evaporado esses pós foram caracterizados e testados entre si, porém quanto à eficácia para a revelação de impressões digitais latentes apenas três variantes fluorescentes dos pós desenvolvidos foram testada e comparadas com um pó fluorescente comercial, estes foram testados em diferentes substratos multicoloridos limitados a superfícies lisas e não/semi-porosas.<sup>12</sup>

Outro teste foi realizado com estas nanopartículas de sílica, onde o amido de milho foi adicionado à mistura para aumentar a intensidade da cor do pó, servindo como agente aglutinante do pigmento. Proporções de amido de milho (de 10 a 40%) foram testadas antes da determinação da proporção ideal, para manter a eficácia do pó original e conferir distribuição de cor uniforme. No teste de comparação com pó comercial, este exibiu o maior contraste na maioria das superfícies testadas, contudo, um excesso de pó foi observado nas impressões digitais reveladas. A sílica dopada com pigmento curcumina exibiu fluorescência mais forte quando comparada aos outros corantes, ouve também um aumento da clareza e seletividade do pó, boa estabilidade quando expostas ao calor e envelhecidas à temperatura ambiente. Em geral o pó de nanopartículas de sílica fluorescente exibiu um bom contraste e clareza, realçando as cristas da impressão digital sem contribuir para o excesso de fluorescência de fundo, tão eficaz quanto o pó fluorescente disponível comercialmente.<sup>12</sup>

### **2.3.3 Corantes ESIPT**

A transferência intramolecular de prótons no estado excitado (ESIPT) é um mecanismo de transferência de prótons de moléculas fotoexcitadas, que inicia com a absorção da radiação de um tautômero enol (E) formando um tautômero ceto ( $K^*$ ). Essa relaxação de energia ocorre através da tautomerização pela transferência de um próton para átomos vizinhos, dando origem a uma emissão com grande deslocamento de Stokes ( $\sim 200$  nm) quando comparados aos fluoróforos tradicionais (fluoresceína, rodamina, etc.). Ambos os tautômeros enol e ceto podem fluorescer, dependendo do ambiente e do corante, mas a emissão de  $E^* \rightarrow E$  é sempre acompanhada por um pequeno deslocamento de Stokes e a emissão de  $K^* \rightarrow K$  ocorre com um

grande deslocamento de Stokes conforme podemos observar na Figura 5.<sup>28,29</sup>

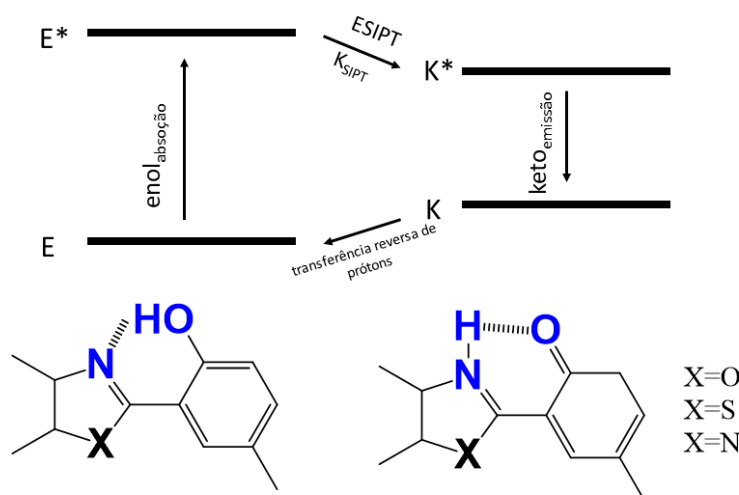


Figura 5. Ilustração do processo ESIPT para os corantes benzazóis. Fonte: A autora.

O processo ESIPT foi relatado pela primeira vez na década de 1950 por Weller para o ácido salicílico. Depois disso, a fotofísica ESIPT tem sido vastamente estudada e aplicada a uma variedade de utilizações. As moléculas podem exibir fluorescência ESIPT se em suas estruturas conter uma interação de ligação de hidrogênio intramolecular entre um doador de ligação de hidrogênio (OH e NH<sub>2</sub>) e um receptor de ligação de hidrogênio (=N– e CO=).<sup>19</sup>

Os corantes que apresentam o mecanismo ESIPT são úteis em diferentes aplicações como em aerogéis, corantes para laser, estabilizador de luz ultravioleta e sondas fluorescentes para biomarcadores, tendo sido ligados em amido, sílica amorfa e silicatos estruturados mesoporosos (MCM-41 e ITQ-6).<sup>13,17,18</sup> . Os corantes benzazólicos são conhecidos por suas excelentes propriedades fotofísicas, como alta emissão de fluorescência e grande deslocamento de Stokes.<sup>17,18</sup>

Alguns exemplos de fluoróforos ESIPT são os 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzimidazol e 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, quinolina, benzotriazóis, flavonas, antraquinonas, benzofenonas, quinoxalinas e N-salicilidenoanilina apresentados na Figura 6. O mecanismo ESIPT é um processo fotoquímico de quatro níveis, onde a forma enol (E) é o estado fundamental eletrônico dos fluoróforos, e após a fotoexcitação, a carga eletrônica da molécula é redistribuída, esse evento de enol para fototautomerização cetona é extremamente rápido (> 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>), tornando o grupo doador de ligação de hidrogênio mais ácido e o receptor de ligação de hidrogênio dentro da forma E mais básico. A forma enol do estado excitado (E\*) converte-se

rapidamente em sua forma ceto excitada ( $K^*$ ). Depois decai radioativamente de volta ao seu estado fundamental eletrônico (forma enol) através de uma transferência reversa de próton .<sup>19</sup>

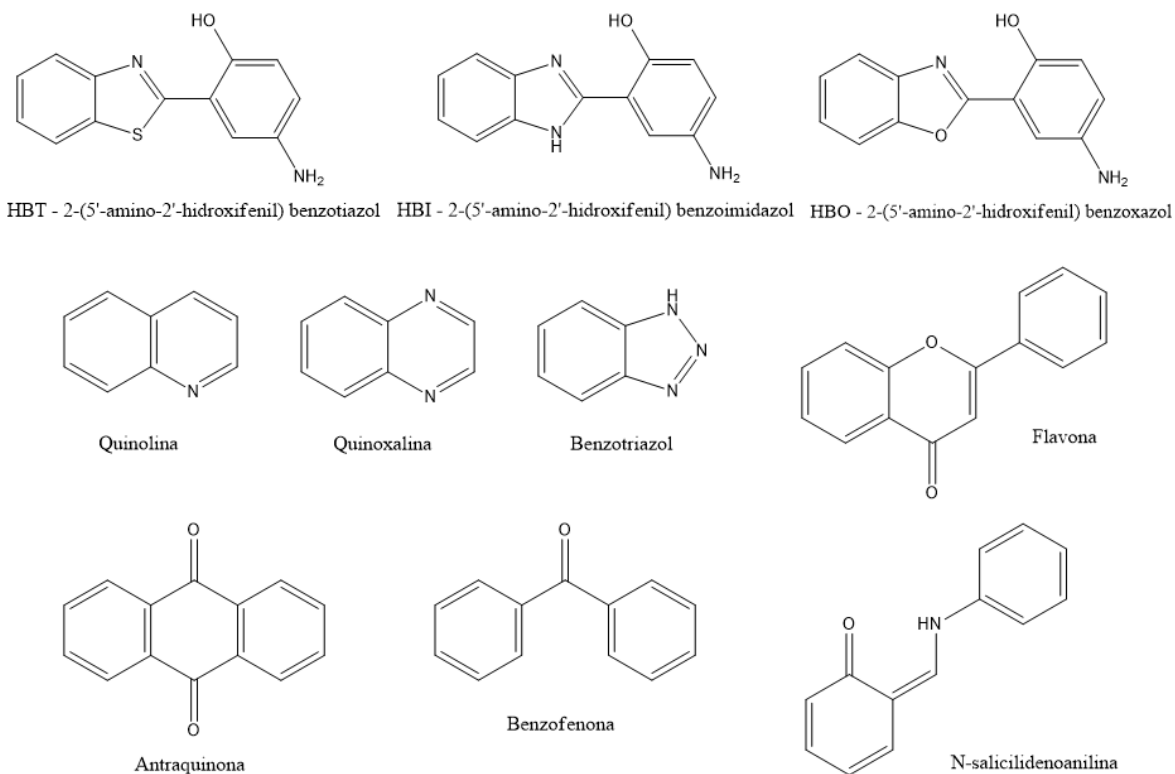


Figura 6. Alguns exemplos de moléculas orgânicas que apresentam ESIPT. Fonte: A autora.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jiang, Z. & Hu, D. Molecular mechanism of anionic dyes adsorption on cationized rice husk cellulose from agricultural wastes. *J. Mol. Liq.* **276**, 105–114 (2019).
2. Sakamoto, M., Terada, S., Mizutani, T. & Saitow, K. I. Large Field Enhancement of Nanocoral Structures on Porous Si Synthesized from Rice Husks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 1105–1113 (2021).
3. Usgodaarachchi, L., Thambiliyagodage, C., Wijsekera, R. & Bakker, M. G. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **4**, 100116 (2021).
4. F. Hincapié Rojas, D., Pineda Gómez, P. & Rosales Rivera, A. Production and characterization of silica nanoparticles from rice husk. *Adv. Mater. Lett.* **10**, 67–73



- (2019).
5. Khan, R. *et al.* Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. *Constr. Build. Mater.* **30**, 360–365 (2012).
  6. Ajeel, S. A., Sukkar, K. A. & Zedin, N. K. Extraction of high purity amorphous silica from rice husk by chemical process. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **881**, (2020).
  7. Wang, Z. *et al.* Luminescence Mechanism of Carbon-Incorporated Silica Nanoparticles Derived from Rice Husk Biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 5906–5912 (2017).
  8. Jasuja, O. P., Bumbrah, G. S. & Sharma, R. M. Emerging latent fingerprint technologies: a review. *Res. Reports Forensic Med. Sci.* **Volume 6**, 39–50 (2016).
  9. Lian, J., Meng, F., Wang, W. & Zhang, Z. Recent Trends in Fluorescent Organic Materials for Latent Fingerprint Imaging. *Front. Chem.* **8**, 1–8 (2020).
  10. Silva, M. V. da. Detecção de Impressões Digitais Falsas no Reconhecimento Biométrico de Pessoas. (Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2015).
  11. Rajan, R., Zakaria, Y., Shamsuddin, S. & Hassan, N. F. N. Nanocarbon powder for latent fingermark development: a green chemistry approach. *Egypt. J. Forensic Sci.* **8**, (2018).
  12. Rajan, R., Zakaria, Y., Shamsuddin, S. & Nik Hassan, N. F. Fluorescent variant of silica nanoparticle powder synthesised from rice husk for latent fingerprint development. *Egypt. J. Forensic Sci.* **9**, 1–9 (2019).
  13. Barros, H. L., Tavares, L. & Stefani, V. Dye-doped starch microparticles as a novel fluorescent agent for the visualization of latent fingermarks on porous and non-porous substrates. *Forensic Chem.* **20**, 100264 (2020).
  14. Silva, E. N. da. Papiloscopia: o uso da química na identificação humana e no ensino de química. (Fundação Universidade Federal do Tocantins, 2016).
  15. Holler, M. G., Campo, L. F., Brandelli, A. & Stefani, V. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole isothiocyanates as new fluorescent probes for proteins. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **149**, 217–225 (2002).
  16. Sodhi, G. S. & Kaur, J. Powder method for detecting latent fingerprints: A review. *Forensic Sci. Int.* **120**, 172–176 (2001).
  17. Campo, L. F., Sánchez, F. & Stefani, V. Spectral properties of amorphous silica (SiO<sub>2</sub>) and mesoporous structured silicates (MCM-41 and ITQ-6) functionalized with ESIPT chromophores. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **178**, 26–32 (2006).

18. Barros, H. L. & Stefani, V. Micro-structured fluorescent powders for detecting latent fingerprints on different types of surfaces. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **368**, 137–146 (2019).
19. Sedgwick, A. C. *et al.* Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 8842–8880 (2018).
20. Tsou, M. H., Lee, C. C., Wu, Z. Y., Lee, Z. H. & Lin, H. M. Mesoporous silica nanoparticles with fluorescent and magnetic dual-imaging properties to deliver fucoidan. *Int. J. Biol. Macromol.* **188**, 870–878 (2021).
21. Amin, M. & Abdelsalam, B. A. Efficiency of rice husk ash and fly ash as reactivity materials in sustainable concrete. *Sustain. Environ. Res.* **1**, 1–10 (2019).
22. Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E. & Sanchez, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–30 (2018).
23. Campo, L. F. Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos. (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003).
24. Junaidi, M. U. M. *et al.* Superhydrophobic coating of silica with photoluminescence properties synthesized from rice husk ash. *Prog. Org. Coatings* **111**, 29–37 (2017).
25. Liu, Y. *et al.* Photoluminescent mesoporous carbon-doped silica from rice husks. *Mater. Lett.* **142**, 280–282 (2015).
26. inicial @ igp.rs.gov.br. <https://igp.rs.gov.br/inicial>.
27. Moret, S., Bécue, A. & Champod, C. Nanoparticles for fingerprint detection: An insight into the reaction mechanism. *Nanotechnology* **25**, (2014).
28. Kwon, J. E. & Park, S. Y. Advanced organic optoelectronic materials: Harnessing excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) process. *Adv. Mater.* **23**, 3615–3642 (2011).
29. Zhao, J., Ji, S., Chen, Y., Guo, H. & Yang, P. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): From principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8803–8817 (2012).
30. Hein, D. W., Alheim, R. J., & Leavitt, J. J. The use of polyphosphoric acid in the synthesis of 2-aryl-and 2-alkyl-substituted benzimidazoles, benzoxazoles and

- benzothiazoles. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 427–429 (1957).
31. INTERNATIONAL FINGERPRINT RESEARCH GROUP (IFRG). Guidelines for the Assessment of Fingermark Detection Techniques Scope & Purpose. *J. Forensic Identif.* **64**, 174–200 (2014).
  32. Zhang, X. *et al.* Controllable synthesis of raspberry-like PS-SiO<sub>2</sub> nanocomposite particles: Via Pickering emulsion polymerization. *RSC Adv.* **8**, 3910–3918 (2018).
  33. Bakar, R. A., Yahya, R. & Gan, S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chem.* **19**, 189–195 (2016).
  34. Bakdash, R. S., Aljundi, I. H., Basheer, C. & Abdulazeez, I. Rice husk derived Aminated Silica for the efficient adsorption of different gases. *Sci. Rep.* **10**, 1–12 (2020).
  35. Balasubramanian, K. Tuneable fluorescent, recombination pathways of biogenic Au–SiO<sub>2</sub> nanospheres from rice husk: An optical study. *Opt. Mater. (Amst).* **88**, 223–228 (2019).
  36. September, L. A., Kheswa, N., Seroka, N. S. & Khotseng, L. Green synthesis of silica and silicon from agricultural residue sugarcane bagasse ash - a mini review. *RSC Adv.* **13**, 1370–1380 (2023).
  37. Sametband, M., Shweky, I., Banin, U., Mandler, D. & Almog, J. Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints. *Chem. Commun.* 1142–1144 (2007) doi:10.1039/b618966k.