

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



**Dissertação de Mestrado**

**REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES COM MATERIAIS HÍBRIDOS  
MAGNETO-FLUORESCENTES POR ESIPT**

**CASSIO FERNANDO REIS**

Porto Alegre, Março de 2019

---

CASSIO FERNANDO REIS

REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES COM MATERIAIS HÍBRIDOS  
MAGNETO-FLUORESCENTES POR ESIPT

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Valter Stefani, e 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.

Porto Alegre, Março de 2019

---

CASSIO FERNANDO REIS

REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES COM MATERIAIS HÍBRIDOS  
MAGNETO-FLUORESCENTES POR ESIPT

Este trabalho foi desenvolvido entre Janeiro de 2017 e Dezembro de 2018 no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos e Química Forense (LNMO-QF), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ-UFRGS) sob orientação do professor Dr. Valter Stefani. Todo o trabalho foi desenvolvido inteiramente pelo autor, salvo colaborações especificadas nos agradecimentos. Esta Dissertação de Mestrado foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Ciência dos Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

**Banca Examinadora:**

\_\_\_\_\_  
(Professor 1)

\_\_\_\_\_  
(Professor 2)

\_\_\_\_\_  
(Professor 3)

\_\_\_\_\_  
(Prof. Dr. Valter Stefani)  
(Orientador)

\_\_\_\_\_  
(Cassio Fernando Reis)  
(Autor)

Porto Alegre, Março de 2019

---

*Dedico esta dissertação à Deus, aos meus pais, irmãos e amigos, que mesmo distantes, nunca deixaram de me apoiar, sendo minha fonte de incentivo e motivação... Dedico este trabalho à memória de meu professor Valter Stefani falecido em 19/01/2019.*

---

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade oferecida nesta vida.

Aos meus pais, Roque Claudino Reis e Noemia Reis por terem me apoiado e ajudado desde o início, sempre me incentivando a estudar e me aperfeiçoar em minha profissão. A minha mãe em especial por sempre estar disposta a me ajudar diante das dificuldades, renovando minhas esperanças nos momentos difíceis. Aos meus irmãos, César, Cilene e Celso, sobrinhos e sobrinhas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Valter Stefani por ter me aceitado ao grupo de pesquisa, pela orientação e por todo o conhecimento compartilhado. Por repartir suas experiências de vida e sabedoria, mostrando-me fonte inesgotável de apoio durante a execução desse trabalho. A ele dedico grande parte desse trabalho.

Aos professores da banca de defesa, por terem aceitado o convite e se prontificarem em ler este trabalho, discuti-lo e contribuir para sua concretização.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos e Química Forense (LNMO-QF), Hélio Barros, Leonardo Ceratti, Franciela Soares, Marluza Abreu, Ingrid Paczkowski, Lidiane Pluczinski, Leandra Campos, pela amizade, excelente convívio e momentos de descontração vivenciados no laboratório, RU, durante os anos de mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PGCimat), Instituto de Química e Instituto de Física, seus funcionários, técnicos de laboratório, e professores que sempre foram muito prestativos na resolução de questões acadêmicas.

Ao Laboratório de magnetismo (LAM). Ao CME pelas análises de Micrografia Eletrônica de Varredura e Micrografia Eletrônica de Transmissão. Ao Lamoca pelas análises de Termogravimetria. Ao CNano pelas análises de Difração de Raios X.

A minha prima e “segunda-mãe”, Marlise Halmenschlager, por ter me recebido em sua casa ao longo desses 2 anos em Canoas, por ter me ouvido e orientado em momentos pessoais. A todos meus amigos que torceram e me incentivaram em diversos momentos. Aos novos colegas e amigos, trocando conhecimento multidisciplinar. Aos novos amigos formados, Chun Huang, Marcelo Gryczak e Rafaela Raupp da Rosa, pela amizade, apoio e convívio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela concessão da bolsa de Mestrado.

---

*“Não tentes ser bem-sucedido, tenta antes ser um homem de valor”.*

*“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade”.*

Albert Einstein

---

## RESUMO

A detecção de impressões digitais tem papel fundamental na elucidação de crimes sendo um dos meios de prova técnica mais utilizados na ciência forense. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de materiais híbridos fluorescentes e magnéticos, pela ligação entre um núcleo de magnetita revestido com sílica e um corante fluorescente da família dos benzoxazóis, aplicados na revelação de impressões digitais.

A magnetita foi obtida via método de coprecipitação. A silanização da superfície da magnetita foi realizada pela adição *in situ* de tetraetilortossilicato. A funcionalização dos materiais magnéticos com o corante fluorescente foi realizada pela adição do agente sililante 3-(trietoxissilano)propilisocianato ao meio reacional contendo a magnetita revestida com sílica e o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol em sistema de refluxo por 48 horas.

Os difratogramas de raios X apresentaram os picos característicos da fase magnetita, apresentando tamanho de cristalitos na ordem de 10 à 13 nm. A modificação da superfície do material com o corante fluorescente não afetou o perfil do difratograma de raios X, embora os picos da magnetita tenham diminuído de intensidade.

Os materiais híbridos obtidos apresentaram uma redução na magnetização de saturação de 61,4 emu/g para 15,8 emu/g, com comportamento superparamagnético. As imagens de microscopia eletrônica apresentam tamanhos na ordem de nanômetros, morfologia irregular e unidas na forma de agregados. A emissão de fluorescência observada nos híbridos em 510 nm comprova que houve a formação de materiais magneto-fluorescentes.

A performance dos novos híbridos foi comparada com o revelador comercial Sirchie® na detecção de impressões digitais latentes em diferentes tipos de superfícies, de diferentes cores, bem como em impressões digitais depositadas em série, de diferentes idades e de diferentes doadores. Os materiais magneto-fluorescentes mostraram-se eficientes na aplicação pelo contraste criado com os resíduos de impressões digitais, em exposição à luz visível. Os resultados foram superiores quando observados sob à luz ultravioleta de onda longa (365 nm), em virtude da fluorescência emitida pelo corante na região verde do espectro visível, realçando os detalhes das impressões digitais e assim permitindo fácil visualização e registro fotográfico.

---

## ABSTRACT

Fingerprint detection plays a key role in elucidating crimes as one of the most widely used means of proof in forensic science. This work presents the development of fluorescent and magnetic hybrid materials by the connection between a silica coated magnetite nucleus and a fluorescent dye from the benzoxazoles family applied in the development of fingerprints.

The magnetite was obtained by coprecipitation method. The silanization of the magnetite surface was accomplished by the addition in situ of tetraethylorthosilicate. The functionalization of the magnetic materials with the fluorescent dye was performed by adding the silylating agent 3-(triethoxysilane)propylisocyanate to the medium reaction containing the silica coated magnetite and the 2-(5'-amino-2'-hydroxyphenyl)benzoxazole dye in reflux system for 48 hours.

The X ray diffractograms presented the peaks characteristic of the magnetite phase, presenting crystallite size in the order of 10 to 13 nm. Modification of the surface of the material with the fluorescent dye did not affect the profile of the X ray diffractogram, although the magnetite peaks decreased in intensity.

The hybrid materials obtained presented a reduction in the saturation magnetization of 61,4 emu/g to 15,8 emu/g, with superparamagnetic behavior. The electron microscopy images have sizes in the order of nanometers, irregular morphology and joined in the form of aggregates. The emission of fluorescence observed in hybrids at 510 nm demonstrates the formation of magneto-fluorescent materials.

The performance of the new hybrids was compared with the Sirchie® commercial developer in the detection of latent fingerprints on different types of surfaces of different colors as well as serially deposited fingerprints of different ages and different donors. Magneto-fluorescent materials have proven to be efficient in application by the contrast created with fingerprint residues, in exposure to visible light. The results were superior when viewed under long wavelength ultraviolet light (365 nm), due to the fluorescence emitted by the dye in the green region of the visible spectrum, enhancing fingerprint details and thus allowing clear visualization and photographic register.

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**AFIS** - Sistema Automatizado de Identificação de Impressões Digitais (*Automated Fingerprint Identification System*)

**APP** - Ácido Polifosfórico

$\vec{B}$  - Indução Magnética

**C** - Tautômero Cis-Ceto

**C\*** - Tautômero Cis-Ceto Excitado

**CDCl<sub>3</sub>** - Clorofórmio Deuterado

**CME** - Centro de Microscopia e Microanálise

**CNANO** - Centro de Nanociência e Nanotecnologia

**DDS** - *Drug Delivery System*

**DRX** - Difração de Raios X

**E<sub>I</sub>** - Confômero Cis-Enol

**E<sub>I</sub>\*** - Confômero Cis-Enol Excitado

**E<sub>II</sub>** - Confômero Cis-Enol Aberto

**E<sub>III</sub>** - Confômero Trans-Enol

**E<sub>IV</sub>** - Confômero Trans-Enol Aberto

**emu/g** - Unidade Eletromagnética

**ESIPT** - Transferência de próton intramolecular no estado excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*)

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** - Óxido de Ferro

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>** - Óxido de Ferro revestido com Óxido de Silício

**<sup>1</sup>H-RMN** - Ressonância Magnética Nuclear de Próton

$\vec{H}$  - Campo Magnético

**H<sub>c</sub>** - Campo Coercitivo

---

**IDs** - Impressões Digitais

**IDL** - Impressões Digitais Latentes

**IF** - Instituto de Física

**IFRG** - Grupo Internacional de Pesquisas em Impressões Digitais (*International Fingerprint Research Group*)

**IQ** - Instituto de Química

**LAM** - Laboratório de Magnetismo

**LAMOCA** - Laboratório de Catálise Molecular

**LNMO-QF** - Laboratório de Novos Materiais Orgânicos e Química Forense

**m/m** - Massa por Massa

**MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

**MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MPM** - Micropartículas Magnéticas

**M<sub>s</sub>** - Magnetização de Saturação

**M<sub>r</sub>** - Magnetização Remanescente

**NPM** - Nanopartículas Magnéticas

**nm** - Nanometro

**Oe** - Oersted

**PM** - Partículas Magnéticas

**rpm** - Rotações por Minuto

**t** - Tempo

**T** - Temperatura

**T<sub>B</sub>** - Temperatura de Bloqueio

**T<sub>C</sub>** - Temperatura de Curie

**TEOS** - Tetraetilortossilicato

**TGA** - Análise Termogravimétrica

---

**UV-Visível** - Ultravioleta Visível

**VSM** - Magnetometria de Amostra Vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*)

**X** - Heteroátomos (Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre)

$\lambda$  - Comprimento de Onda

$\Delta\lambda_{ST}$  - Deslocamento de Stokes

$\lambda_{max}$  - Comprimento de Onda de Absorção Máxima

$\mu m$  - Micrometro

\* - Estado Eletrônico Excitado

$^{\circ}C$  - grau Celsius

$\alpha$  - Alfa

$\beta$  - Beta

$\gamma$  - Gama

$\tau$  - Tempo no Estado Excitado

$\pi$  - Orbital Molecular pi Ligante

$\pi^*$  - Orbital Molecular pi Anti-Ligante

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demonstração do momento magnético que está associado (a) elétron ao redor da órbita e (b) elétron ao redor do seu próprio eixo (adaptado de <sup>(36)</sup> ). .....	21
Figura 2. Configuração de dipolo atômico para um material (a) diamagnético com e sem um campo magnético e (b) material paramagnético com e sem campo magnético <sup>(36)</sup> . .....	22
Figura 3. Alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, que existe mesmo na ausência de um campo magnético externo <sup>(36)</sup> . .....	23
Figura 4. Alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de <i>spin</i> para o óxido de manganês <sup>(36)</sup> . .....	24
Figura 5. Configuração de momento magnético de <i>spin</i> para íons Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> em Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (adaptado de <sup>(36)</sup> ). .....	24
Figura 6. Domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético (a) e variação gradual dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio (b). As setas representam os momentos magnéticos atômicos (adaptado de <sup>(36)</sup> ). .....	25
Figura 7. Comportamento <i>B</i> versus <i>H</i> para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Configurações de domínio durante vários estágios de magnetizações (a) e ciclo de histerese completo (b) (adaptado de <sup>(36)</sup> ). .....	26
Figura 8. (a) Material abaixo da <i>T<sub>B</sub></i> , as partículas têm coercividade remanente e magnetização de saturação. No entanto, em (b) o material está acima da <i>T<sub>B</sub></i> , as partículas exibem ausência de histerese com a curva passando pela origem e sem coercividade ( <i>HC</i> =0 e <i>MR</i> =0) <sup>(42)</sup> . .....	28
Figura 9. (a) Célula unitária da estrutura cristalina com geometria cúbica de face centrada e (b) ampliação da estrutura do tipo espinélio inverso <sup>(46)</sup> . .....	29
Figura 10. Diagrama de LaMer e Dinegar descreve o processo de nucleação e crescimento nuclear para a formação de partículas magnéticas (adaptado de <sup>(47)</sup> ). .....	32
Figura 11. (a) Partículas estabilizadas pela camada eletrostática. (b) Partículas estabilizadas pela repulsão estérica <sup>(24)</sup> . .....	33
Figura 12. Representação de uma partícula magnética funcionalizada, do tipo <i>core-shell</i> , revestida com sílica, SiO <sub>2</sub> , e grupos funcionais conjugados a rede <sup>(42)</sup> . .....	34
Figura 13. Processos associados a moléculas excitadas (adaptado de <sup>(52)</sup> ). .....	35

---

Figura 14. Diagrama de Perrin-Jablonsk (adaptado de <sup>(51)</sup> ).	35
Figura 15. Heterociclos do tipo 2- (2'-hidroxifenil)benzazóis.	36
Figura 16. Deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda_{ST}$ ) entre os máximos de absorção e de emissão <sup>(56)</sup> .	37
Figura 17. Mecanismo da transferência intramolecular de próton no estado excitado para 2- (2'-hidroxifenil)benzazóis.	38
Figura 18. Geometrias da forma enol dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.	39
Figura 33. Representação da anatomia da pele humana <sup>(90)</sup> .	43
Figura 34. Níveis de caracterização de impressões digitais <sup>(96)</sup> .	45
Figura 35. Sistema AFIS, concordância entre duas impressões digitais comparadas <sup>(97)</sup> .	45
Figura 36. Aplicação de pó magnético com aplicador magnético.	49
Figura 37. Reação química entre ninidrina e uma amina primária ou secundária, resultando na formação de um produto roxo escuro conhecido como roxo de Ruhemann (adaptado de <sup>(86)</sup> ).	50
Figura 38. Reação de polimerização de cianoacrilato que resulta na formação de um polímero branco duro conhecido como policianoacrilato (adaptado de <sup>(86)</sup> ).	51
Figura 39. Revelação de impressão digital. À esquerda com corante benzazólico e à direita com o violeta de genciana <sup>(59)</sup> .	52

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Oxido-hidróxidos e óxidos de ferro. ....	28
Tabela 8. Substâncias excretadas pelas glândulas da pele <sup>(98)</sup> . ....	46
Tabela 9. Tipos de superfícies onde impressões digitais podem ser encontradas <sup>(97)</sup> . ....	47
Tabela 10. Pós utilizados na revelação de impressões digitais e sua composição <sup>(100)</sup> . ....	48

---

## SUMÁRIO

MOTIVAÇÃO .....	16
OBJETIVO GERAL.....	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
CAPÍTULO I – MATERIAIS HÍBRIDOS MAGNÉTICOS E FLUORESCENTES.....	18
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1    Materiais magnéticos.....	20
2.1.1    Superparamagnetismo .....	26
2.2    Óxidos de ferro .....	28
2.2.1    Magnetita .....	29
2.2.2    Principais métodos de síntese de óxidos de ferro .....	30
2.2.2.1    Método da coprecipitação.....	30
2.2.2.2    Formação das partículas magnéticas: nucleação e crescimento.....	31
2.2.3    Principais revestimentos de óxidos de ferro .....	32
2.2.3.1    Sílica .....	33
2.3    Fluorescência .....	34
2.3.1    Compostos fluorescentes benzazólicos .....	36
2.3.2    Mecanismo de ESIPT.....	38
CAPÍTULO II - REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES .....	40
1. INTRODUÇÃO.....	40
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	42
2.1    Papiloscopia.....	42
2.2    Características das impressões digitais .....	43
2.2.1    Estrutura e função da pele.....	43

---

2.2.2	Individualidade, permanência e classificação.....	44
2.2.3	Composição do resíduo das impressões digitais.....	46
2.3	Tipos de superfícies.....	47
2.4	Métodos de revelação de impressões digitais.....	47
2.4.1	Método do pó.....	48
2.4.2	Método da ninidrina.....	50
2.4.3	Método do cianoacrilato fumegante.....	50
2.4.4	Método do violeta de genciana.....	51
REFERÊNCIAS.....		53

---

## MOTIVAÇÃO

O aumento estatístico dos números relacionados à criminalidade ao longo dos anos, elevou a demanda e o interesse jurídico por análises periciais, em função dos mecanismos cada vez mais complexos de atuação dos criminosos que agem de forma mais sofisticada. A Ciência Forense, importante área que está continuamente em expansão, necessita do desenvolvimento de ferramentas forenses que possam ser aplicadas na elucidação de crimes de diversas naturezas. Foi a busca pelo desenvolvimento de novos materiais e tecnologias para aplicação na Química Forense que motivou o desenvolvimento deste trabalho no programa de Pós-Graduação multidisciplinar em Ciência dos Materiais.

Dentre as diversas áreas que compõem a Ciências Forenses, como balística, toxicologia, documentoscopia, entre outras, a papiloscopia (mais conhecida pelo estudo das impressões digitais) tem papel especial na identificação humana. As papilas dérmicas que formam as IDs existentes na palma das mãos e na sola dos pés apresentam características de: unicidade, perenidade, imutabilidade e variabilidade. Sendo assim, as impressões digitais constituem um dos meios de prova técnica mais utilizados para a elucidação da autoria de crimes.

Nos dois capítulos desta dissertação são apresentados o desenvolvimento e aplicação de materiais híbridos magneto-fluorescentes para a revelação de impressões digitais latentes. Esse interesse é devido a limitações dos atuais materiais utilizados pela polícia. Os reveladores comercialmente disponíveis com essas propriedades apresentam um sério problema, onde a medida que são usados, os materiais se separam e, ao longo do tempo, se faz necessário repô-los. Isso ocorre, pois, esses pós são oriundos de uma simples mistura de um pó magnético com um pó fluorescente. Com isso, surgiu o tema para o desenvolvimento desse trabalho, um novo material estável, possuindo as características de ser magneto-fluorescente, e que não fosse mais necessário a adição de nenhum componente.

Este trabalho surge como uma ponte entre a Síntese Inorgânica, Orgânica e a Ciência Forense. Ao longo dos últimos anos, o Laboratório de Novos Materiais Orgânicos e Química Forense (LNMO-QF) da UFRGS tem investido na síntese, purificação e caracterização de novos compostos fluorescentes e sua aplicação na Química Forense. A alternatividade e potencialidade para uso desses materiais, relacionadas à atualidade e importância do tema, fizeram com que este trabalho se tornasse atrativo do ponto de vista de aplicação científica e tecnológica.

---

## **OBJETIVO GERAL**

Desenvolvimento de materiais híbridos magnéticos-fluorescentes aplicados na revelação de impressões digitais latentes.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

As estratégias específicas utilizadas para alcançar o objetivo geral deste trabalho estão subdivididas em:

- Sintetizar a magnetita a partir da técnica de coprecipitação, revesti-la com sílica e funcionalizar com o corante fluorescente 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzoxazol.
- Aplicar os materiais híbridos na revelação de impressões digitais latentes em superfícies de interesse forense, tais como, vidro, plástico, cerâmica e madeira.
- Realizar estudos qualitativos da aplicação do material híbrido desenvolvido, em impressões digitais de diferentes idades, doadores e com diferentes quantidades de resíduos.
- Realizar estudos comparativos e quantitativos do material híbrido com o revelador comercial magneto-fluorescente da Sirchie®.

# CAPÍTULO I – MATERIAIS HÍBRIDOS MAGNÉTICOS E FLUORESCENTES

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais em escala micro e nanométrica, unindo áreas como a química, a física e a ciência dos materiais, tem sido um dos principais focos de pesquisa ao longo dos últimos anos<sup>(1)</sup>. O crescimento acentuado no interesse por materiais de escala micro ou nanométrica está relacionado com as diferentes propriedades físicas e químicas exibidas por essas estruturas e a forte dependência com suas dimensões<sup>(2)</sup>. Apresentando propriedades magnéticas, fotoquímicas, eletrônicas e catalíticas que se destacam dos materiais convencionais, esses materiais têm sido aplicados em várias áreas, tais como sensores ópticos<sup>(3, 4)</sup> e biológicos<sup>(5)</sup>, lasers<sup>(6, 7)</sup>, processos catalíticos<sup>(8, 9)</sup>, ferrofluidos<sup>(10)</sup>, armazenamento de dados<sup>(11)</sup>, ressonância magnética<sup>(12, 13)</sup>, biomedicina e biotecnologia<sup>(14, 15, 16)</sup>, descontaminação ambiental<sup>(17, 18)</sup>, bem como, revelador de impressões digitais latentes<sup>(19, 20)</sup>. Um dos desafios mais importantes para quase todas as aplicações, é a escolha do método de preparação do material, pois ele determina a distribuição de tamanho das partículas, a morfologia, a química da superfície e conseqüentemente, as suas propriedades.

O desenvolvimento de materiais híbridos tem despertado interesse estratégico, pois além de combinarem as propriedades originais de cada fase do material (por exemplo, orgânico-inorgânico), podem apresentar propriedades totalmente novas, expandindo suas aplicações. Dentre uma extensa variedade de materiais, muitas pesquisas vêm sendo realizadas na classe de nanopartículas magnéticas (NPM) de óxido de ferro para combinar as interessantes propriedades magnéticas, como superparamagnetismo, baixa coercividade, alta susceptibilidade magnética, entre outras<sup>(2, 21)</sup>, além de biocompatibilidade<sup>(22, 23)</sup> e baixo custo de produção<sup>(24)</sup>, com propriedades de outros materiais, na formação de micro ou nanoestruturas.

A modificação superficial das partículas magnéticas (PM) com grupos funcionais pode ser uma das estratégias usadas para incorporar novas espécies moleculares na matriz, através da adição de camadas orgânicas, como polímeros, ou inorgânicas, como metais ou óxidos<sup>(21, 23)</sup>. Um dos revestimentos mais utilizados na literatura é o dióxido de silício<sup>(25, 26, 27)</sup>, pela facilidade em formar partículas *core-shell*, protegendo contra a formação de aglomerados, aumento da

estabilidade química e melhor proteção contra toxicidade<sup>(24)</sup>. As características de superfície permitem que novas espécies moleculares possam se ligar ao material, pela presença de radicais hidroxila, ligados ao silício, que são compatíveis com vários grupos funcionais. Outra vantagem do revestimento com sílica é a transparência ótica<sup>(28)</sup> do material, que possibilita a incorporação de fluoróforos na estrutura. A incorporação de corantes fluorescentes à sílica melhora as propriedades dos corantes, como aumento da fotoestabilidade e rendimento quântico de fluorescência<sup>(29, 30)</sup>, bem como as propriedades dos materiais microestruturados, expandindo suas aplicações.

No capítulo II deste trabalho é abordada a aplicação do material magnético e fluorescente desenvolvido no capítulo I, na revelação de impressões digitais, baseados na técnica do pó. Esta técnica utiliza pincéis para espalhar o material (pó) sobre a superfície, buscando entrar em contato com os resíduos dos dedos presentes. A vantagem da não utilização de pincéis convencionais, está no fato de que eles podem danificar as marcas deixadas pelo contato das cerdas, se o manejo não for realizado cuidadosamente na revelação.

Reveladores magnéticos proporcionam menor chance de danificar as impressões digitais na revelação, sendo recomendado a impressões digitais sensíveis, pois existe apenas o contato do revelador com as marcas de dedos depositadas sobre as superfícies, diferentemente da técnica do pó convencional. Associado ao uso de corantes fluorescentes facilita a visualização dessas marcas sob luz ultravioleta. Os reveladores comercialmente disponíveis com essas propriedades apresentam um sério problema, onde a medida que são usados, os materiais se separam e, ao longo do tempo, se faz necessário repô-los. Isso ocorre, pois, esses pós são oriundos de uma simples mistura de um pó magnético com um pó fluorescente. Sendo assim, o material proposto visa solucionar este problema, a partir da estabilização desses dois materiais por intermédio de uma ligação iônica do corante com a PM estabilizadas com sílica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais magnéticos

Imãs permanentes, microsensores magnéticos, selantes magnéticos em motores, gravação magnética e estocagem de dados são alguns exemplos de aplicações na indústria de materiais magnéticos. Isto se deve ao fato de nos últimos 60 anos, muitos esforços terem sido dedicados a compreensão dos fenômenos físicos que aparecem em sistemas magnéticos de partículas finas, pelo desenvolvimento de novas técnicas de medição e o refinamento dos métodos de síntese. Suas propriedades podem ser ajustáveis conforme os monodomínios magnéticos do material<sup>(31, 32)</sup>.

O comportamento magnético dos materiais está relacionado com os momentos de dipolos magnéticos dos átomos. Ao serem expostos a um campo magnético externo, forças magnéticas agem sobre os dipolos magnéticos ou momentos magnéticos. Portanto, a teoria quântica do magnetismo está intimamente conectada com a quantização dos momentos<sup>(33, 34)</sup>. O momento magnético ( $\vec{\mu}$ ), é uma grandeza vetorial que relaciona a carga ( $i$ ) em movimento num determinado circuito de área ( $\vec{A}$ ).

$$\vec{\mu} = i \cdot \vec{A}$$

O magnetismo está relacionado com o momento angular das partículas elementares. Prótons, nêutrons e elétrons possuem um momento angular intrínseco  $\frac{1}{2} \hbar$  conhecido como *spin*, onde  $\hbar$  é  $\frac{h}{2\pi}$ , sendo  $h$  a constante de Planck. O momento magnético criado pelo *spin* nuclear é muito menor que pelo *spin* eletrônico, devido a sua maior massa nuclear, dessa forma, sua contribuição pode ser negligenciada<sup>(35)</sup>.

Os elétrons são a principal fonte de dipolos magnéticos nos átomos. Possuem duas fontes distintas de momento angular, uma associada ao movimento orbital ao redor do núcleo, e a outra ao *spin*<sup>(35)</sup>, Figura 1. Na grande parte dos materiais, o momento angular do orbital de um elétron é cancelado pelo momento angular do orbital de outro elétron presente neste átomo, orbitando em uma direção oposta. Ou seja, o efeito magnético produzido é nulo ou um valor pequeno para a maioria dos materiais<sup>(36)</sup>.

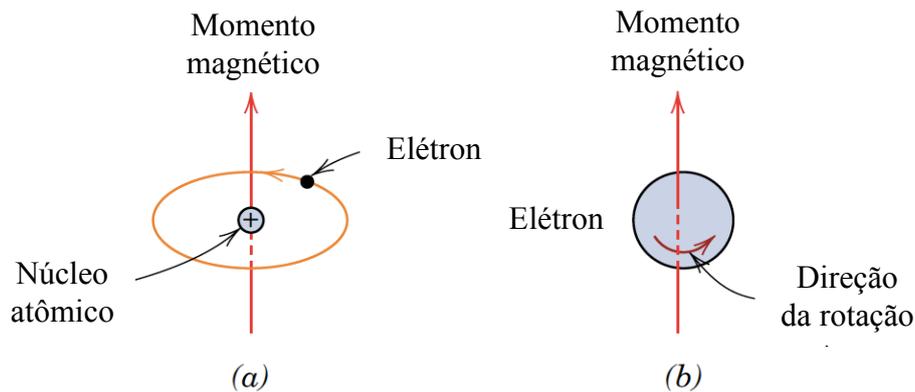


Figura 1. Demonstração do momento magnético que está associado (a) elétron ao redor da órbita e (b) elétron ao redor do seu próprio eixo (adaptado de <sup>(36)</sup>).

Os átomos que possuem níveis de energia incompletos, em que os *spins* se encontram de forma desemparelhada, provocam um momento magnético remanescente (momento magnético líquido não nulo). Por outro lado, átomos com níveis de energia completos possuem *spins* de elétrons com direções opostas, sendo o momento magnético de *spin* total cancelado. O momento magnético total do átomo é, então, o vetor soma de todos os momentos eletrônicos<sup>(34)</sup>.

Se um material é colocado em um campo magnético ( $\vec{H}$ ), os momentos atômicos individuais no material, contribuem para a sua resposta geral, a indução magnética ( $\vec{B}$ ). Os momentos magnéticos dipolares de dentro do material tendem a orientar-se de acordo com este campo externo. Os dipolos magnéticos irão reagir para produzir um campo magnético próprio: a magnetização ( $\vec{M}$ ), que é o momento magnético líquido por volume de material<sup>(35, 36)</sup>.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M})$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. A relação entre  $\vec{H}$  e  $\vec{B}$  é uma propriedade intrínseca do material. A resposta magnética de todos os materiais é função da estrutura atômica e temperatura. Podendo ser convenientemente classificados em termos de sua susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), variável que relaciona à magnetização  $\vec{M}$ , com o campo magnético externo aplicado  $\vec{H}$ <sup>(34, 36)</sup>.

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

Este parâmetro permite identificar a natureza magnética do material e classifica-la em: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo<sup>(36)</sup>.

Diamagnetismo é o comportamento magnético mais fraco, não permanente e persiste apenas enquanto um campo magnético externo está sendo aplicado, por mudança no movimento orbital de elétrons. Assim, a magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e em sentido oposto a direção do campo aplicado, Figura 2(a). A suscetibilidade magnética,  $\chi$ , é negativa, da ordem de  $10^{-5}$ , dentro de um sólido diamagnético<sup>(36)</sup>.

Paramagnetismo é o comportamento magnético de materiais, em que os momentos de dipolo de cada átomo são permanentes, pelo cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spin* do elétron e/ou do orbital. Os momentos magnéticos são orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético externo, de forma a se cancelarem entre si, resultando em uma magnetização líquida igual a zero. Na presença de um campo externo, há a tendência que cada momento atômico se alinhe paralelamente à direção do campo, Figura 2(b). Contudo, a agitação térmica dos átomos tenta manter os momentos atômicos em direções aleatórias. Conseqüentemente, esse alinhamento parcial soma-se ao campo aplicado, dando origem a uma suscetibilidade positiva, embora pequena, variando na ordem de  $10^{-5}$  até  $10^{-2}$ <sup>(36)</sup>. A dependência da susceptibilidade com a temperatura, devido a agitação térmica, foi descoberta por Pierre Curie, sendo expressa por  $\chi = \frac{C}{T}$ , onde  $C$  é a constante de Curie<sup>(37)</sup>.

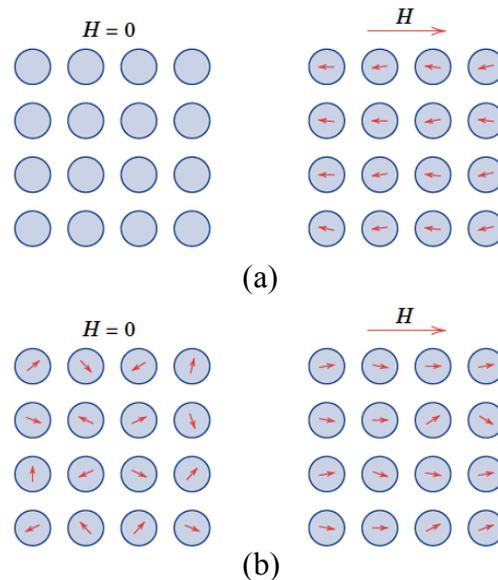


Figura 2. Configuração de dipolo atômico para um material (a) diamagnético com e sem um campo magnético e (b) material paramagnético com e sem campo magnético<sup>(36)</sup>.

O ferromagnetismo é exibido em materiais que possuem momentos magnéticos permanentes na ausência de um campo externo. Resultam principalmente dos dipolos

magnéticos atômicos, devido aos *spins* de elétrons não cancelados na sua estrutura eletrônica. A contribuição do momento magnético orbital é muito pequena, se comparada a do *spin*. Nos materiais ferromagnéticos, interações de emparelhamento fazem com que os momentos magnéticos de *spin* de átomos adjacentes se alinhem entre si, mesmo na ausência de um campo externo, Figura 3. As regiões de alinhamento são chamadas de domínios magnéticos<sup>(37)</sup>.

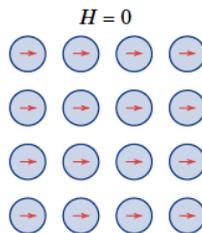


Figura 3. Alinhamento mútuo de dipolos atômicos para um material ferromagnético, que existe mesmo na ausência de um campo magnético externo<sup>(36)</sup>.

Esse alinhamento persistente é responsável pela magnetização resultante nesses materiais. Contudo, a direção de alinhamento de cada domínio pode ser diferente. Quando um campo externo é aplicado, os domínios orientados em outros sentidos, alinham-se paralelamente ao campo, resultando numa susceptibilidade magnética positiva e elevada, que varia entre  $10^{-2}$  até  $10^6$ . Quando esse material é colocado em temperaturas acima da temperatura de Curie,  $T_C$ , o material se torna paramagnético<sup>(35,37)</sup>.

O antiferromagnetismo ocorre em materiais que também apresentam interações de emparelhamento, porém, os momentos magnéticos de *spin* de átomos adjacentes se alinham entre si, em sentidos antiparalelos, Figura 4. Obviamente, os momentos magnéticos opostos entre si cancelam-se mutuamente e, como consequência, o sólido como um todo não possui nenhum momento magnético. O óxido de manganês (MnO) é um exemplo com esse comportamento. Acima de uma temperatura crítica,  $T_N$ , chamada de temperatura de Néel, o alinhamento espontâneo desaparece e o material adquire comportamento paramagnético<sup>(36)</sup>.

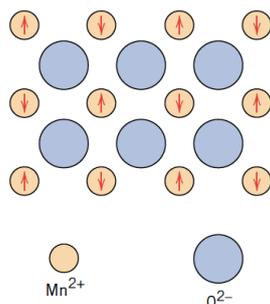


Figura 4. Alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de *spin* para o óxido de manganês<sup>(36)</sup>.

Materiais ferrimagnéticos também exibem magnetização permanente e caracterizam-se por possuir dois tipos distintos de íons magnéticos na estrutura. Como existem íons diferentes, os momentos magnéticos não se cancelam completamente, pelas interações antiparalelas de emparelhamento de *spin*, resultando em uma magnetização líquida permanente nos materiais. A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é um exemplo de material com esse comportamento, Figura 5. Os íons de  $Fe^{3+}$  ocupam posições tetraédricas e octaédricas, e os momentos de *spin* se cancelam entre si. Os íons de  $Fe^{2+}$  ocupam posições octaédricas, e seu momento é responsável para a magnetização líquida<sup>(36)</sup>.

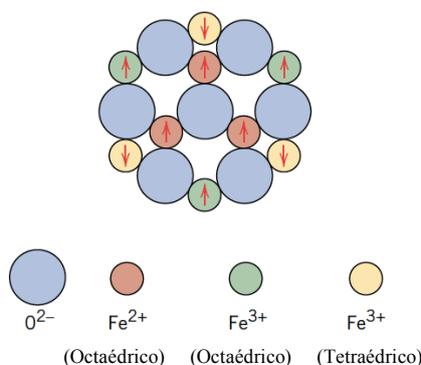


Figura 5. Configuração de momento magnético de *spin* para íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em  $Fe_3O_4$  (adaptado de <sup>(36)</sup>).

Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, os domínios magnéticos estão separados por uma parede de domínio, Figura 6(a), através da qual a direção dos momentos magnéticos varia gradualmente, Figura 6(b).

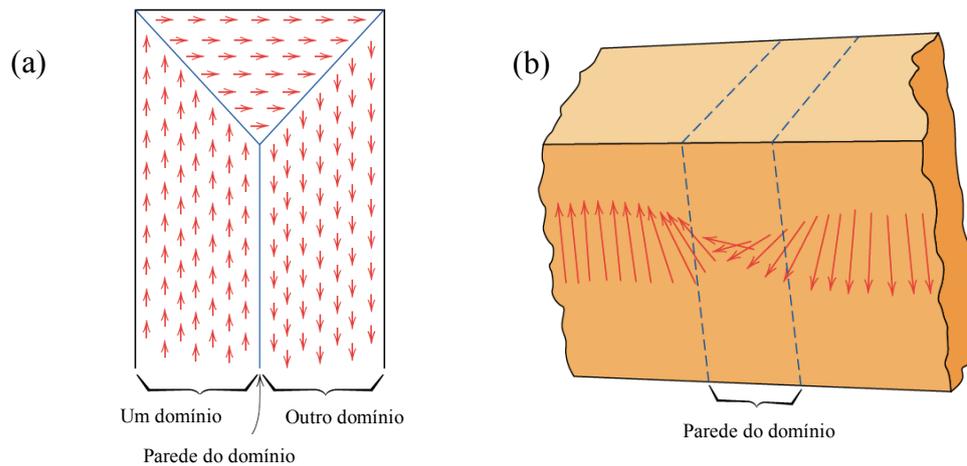


Figura 6. Domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético (a) e variação gradual dos momentos magnéticos ao longo da parede de domínio (b). As setas representam os momentos magnéticos atômicos (adaptado de <sup>(36)</sup>).

Com a aplicação de um campo externo, obtém-se o aumento do tamanho dos domínios magnéticos orientados no mesmo sentido do campo aplicado e a diminuição no tamanho dos domínios magnéticos orientados no sentido oposto a este campo. Inicialmente, os momentos em cada domínio estão orientados de forma aleatória, não existindo nenhuma magnetização global no material. À medida que um campo externo  $H$  é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis ao do campo, aumentam às custas daqueles orientados de forma desfavorável. Esse processo continua com o aumento do campo, até que todo o material se torne um único domínio. A magnetização de saturação  $M_S$  é alcançada quando esse domínio gira e fica orientado com o campo  $H$ , Figura 7(a)<sup>(36, 37)</sup>.

À medida que o campo  $H$  é reduzido pela reversão no sentido do campo, um efeito de histerese é produzido, em que o campo  $B$  (ou  $M$ ) se atrasa em ao campo  $H$ , ou decresce a uma taxa menor. Em um campo  $H$  igual a zero, existe um campo residual  $B$ , chamado de remanência  $B_R$  ou  $M_R$ , ou seja, o material permanece magnetizado na ausência de um campo  $H$  externo. Uma explicação para esse comportamento é a resistência ao movimento das paredes de domínio, em resposta ao aumento do campo magnético no sentido oposto. Para reduzir o campo  $B$  até o zero, um campo  $H$  de magnitude  $-H_C$  deve ser aplicado no sentido oposto àquela do campo original, onde  $H_C$  é chamado de campo coercitivo. Ao se continuar com esse campo aplicado em sentido oposto, a saturação é atingida no sentido inverso. Com uma segunda

reversão do campo até a saturação inicial, completa o ciclo de histerese, Figura 7(b), e fornece tanto a remanescência negativa ( $-B_R$ ) quanto a coercividade positiva ( $+H_C$ )<sup>(36, 37)</sup>.

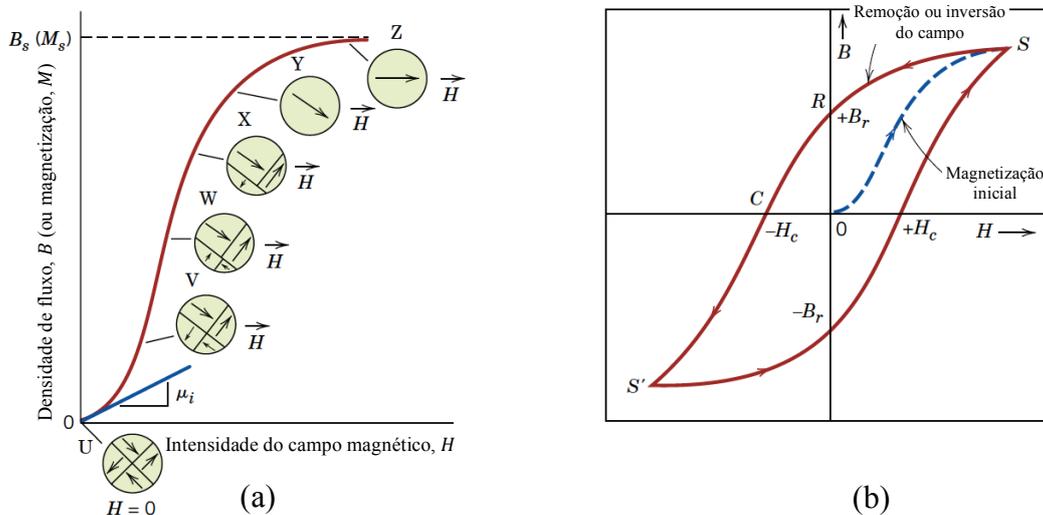


Figura 7. Comportamento  $B$  versus  $H$  para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Configurações de domínio durante vários estágios de magnetizações (a) e ciclo de histerese completo (b) (adaptado de <sup>(36)</sup>).

### 2.1.1 Superparamagnetismo

O superparamagnetismo ocorre em materiais de dimensões pequenas, em que o número de domínios magnéticos pode diminuir até existir um único domínio (monodomínio), desde que o tamanho do material seja inferior a um diâmetro crítico ( $d_c$ ), pois a energia necessária para entrar no domínio magnético é maior do que a energia necessária para manter o seu domínio único<sup>(38)</sup>. Os dipolos magnéticos no monodomínio magnético, com a ação de um campo magnético, movimentam-se de forma coerente para a direção de rotação da magnetização, contudo, a diminuição do tamanho do monodomínio faz com que o momento magnético se torne instável no eixo magnético preferencial<sup>(39)</sup>.

As interações atômicas nos materiais magnéticos possuem direções preferenciais em relação aos eixos cristalográficos, portanto são anisotrópicas<sup>(39)</sup>. A energia de anisotropia magnética, que determina a direção preferencial da magnetização por partícula, é responsável por manter os momentos magnéticos ao longo de uma determinada direção, é dada por:

$$E = KVsen^2(\theta)$$

Onde  $V$  é o volume da partícula,  $K$  é a constante de anisotropia e  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a direção fácil de magnetização preferencial. A energia de barreira  $KV$  separa, energeticamente, duas direções de magnetização. Com partículas cada vez menores e conforme a temperatura  $T$  aumenta, a energia  $k_B T$  se torna comparável a energia de barreira  $KV$  e a magnetização é facilmente invertida, sendo livre para girar entre as direções de fácil magnetização. A direção dos momentos magnéticos torna-se instável e a magnetização total do material é nula, na ausência de um campo magnético externo, e o seu comportamento é dito paramagnético. Na presença de um campo magnético externo a resposta magnética é relativamente rápida, apresentando uma magnetização de saturação maior que de materiais paramagnéticos. Esse comportamento é denominado de superparamagnetismo, caracterizado por apresentar ausência de histerese magnética e valores de coercividade e remanência praticamente nulos<sup>(37, 40, 41)</sup>.

Materiais superparamagnéticos são intrinsecamente não magnéticos, mas podem ser facilmente magnetizados na presença de um campo magnético externo. Porém, a magnetização retorna a zero, após a remoção do campo, como consequência de flutuações térmicas. O momento magnético da partícula como um todo está livre para flutuar, enquanto que os momentos atômicos individuais mantêm o seu estado relativo ordenado uns com os outros. Esse comportamento é similar aos materiais paramagnéticos, porém ao invés de momentos individuais, é o momento coletivo das partículas presentes<sup>(37, 40, 41)</sup>.

Caso contrário a isto, este efeito é chamado de estado bloqueado. A temperatura que separa estes dois estados é a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), onde em valores abaixo dela as partículas podem ter comportamento ferromagnético ou ferrimagnético, e acima da  $T_B$  as partículas podem ser desbloqueadas, tornando-se superparamagnéticas. A  $T_B$  eficaz depende da constante de anisotropia, do tamanho das partículas, do campo magnético aplicado e do tempo de medição experimental<sup>(37, 40, 41)</sup>.

A Figura 8 mostra a diferença de comportamento magnético de um material que está abaixo da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), no qual apresenta comportamento semelhante à dos ferromagnéticos e que está acima da temperatura de bloqueio, apresentando comportamento superparamagnético.

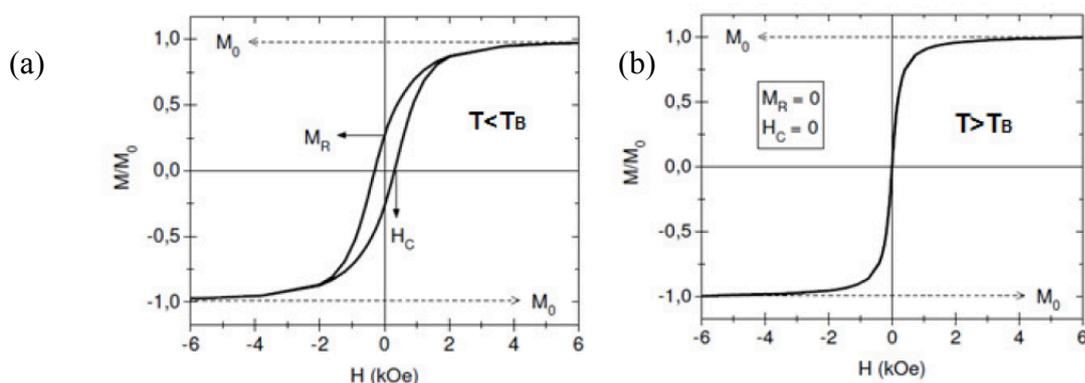


Figura 8. (a) Material abaixo da  $T_B$ , as partículas têm coercividade remanente e magnetização de saturação. No entanto, em (b) o material está acima da  $T_B$ , as partículas exibem ausência de histerese com a curva passando pela origem e sem coercividade ( $H_C=0$  e  $M_R=0$ )<sup>(42)</sup>.

## 2.2 Óxidos de ferro

O ferro é o elemento mais abundante na Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Óxidos de ferro são compostos comuns que estão amplamente difundidos na natureza e sintetizados nos laboratórios. São divididos em óxidos, hidróxidos e oxido-hidróxidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 1. Suas características diferem na composição (a base de Fe, O e/ou OH), na valência do íon Fe e principalmente na estrutura cristalina<sup>(43)</sup>.

Tabela 1. Oxido-hidróxidos e óxidos de ferro.

Oxido-hidróxidos		Óxidos	
Mineral	Fórmula	Mineral	Fórmula
Goethita	$\alpha$ -FeOOH	Ferrihidrita	$\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Akaganeita	$\beta$ -FeOOH	Hematita	$\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita	$\gamma$ -FeOOH	Maghemita	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Feroyhita	$\delta$ -FeOOH	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$

As ferritas cúbicas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e os 30% restantes é constituído de óxidos de outros metais divalente, podendo ser o próprio metal ferro<sup>(44)</sup>. São classificadas de acordo com suas estruturas cristalinas em:

- Espinélios, com forma cúbica  $AB_2O_4$ ;
- Magnetoplumbitas, com forma hexagonal  $RFe_{12}O_{19}$  ( $R=Ba, Sr, Pb$ );
- Granadas, com forma cúbica  $A_3B_2(SiO_4)_3$  ( $A= Mg, Fe, Mn$  ou  $Ca$  e  $B= Fe, Al$  ou  $Cr$ );
- Perovskitas, com forma cúbica, monoclinica ou ortorrômbica  $ABO_3$ .

A estrutura básica de todos os óxidos de  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  é um octaedro, onde cada átomo de ferro é cercado por seis íons O ou por ambos íons, O e OH. Como o tamanho desses íons é muito maior que o dos cátions de Fe, o arranjo desses íons governa a estrutura do cristal, que pode ser tanto um empacotamento fechado hexagonal (hcp) como um empacotamento fechado cúbico (ccp). Em ambas estruturas, pode ocorrer também, o preenchimento dos interstícios na coordenação tetraédrica<sup>(43, 45)</sup>.

### 2.2.1 Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro misto com fórmula molecular  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , onde ambos  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , na razão 1:2, estão presentes na estrutura<sup>(36)</sup>. Apresenta o maior comportamento magnético do que qualquer outro óxido composto por metal de transição. Devido ao seu estado ferrimagnético, exibe uma magnetização permanente em temperatura ambiente. Possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, de geometria cúbica de face centrada, Figura 9. Pode ser convertida em maghemita, em ambiente oxidativo, assim como em ambiente redutivo o efeito inverso é encontrado<sup>(43)</sup>.

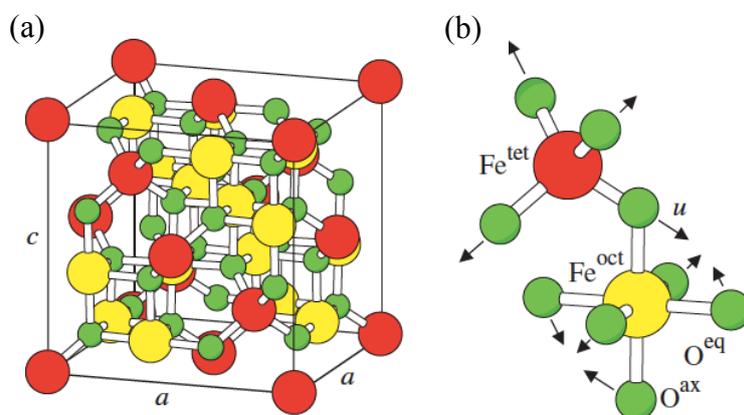


Figura 9. (a) Célula unitária da estrutura cristalina com geometria cúbica de face centrada e (b) ampliação da estrutura do tipo espinélio inverso<sup>(46)</sup>.

Os íons ferro do material ocupam duas posições cristalográficas diferentes no cristal, no sítio tetraédrico e no sítio octaédrico. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os sítios octaédricos, enquanto que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão dispostos igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os momentos magnéticos de *spin* de todos os íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados nos sítios octaédricos, alinhados paralelamente entre si, são cancelados pelos momentos dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados nos sítios tetraédricos, alinhados entre si em direção oposta. O resultado é um cancelamento mútuo entre os momentos, não gerando nenhuma contribuição para a magnetização do sólido. Dessa forma, os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , cujos momentos estão todos alinhados, são os responsáveis pela magnetização líquida do material e geram o comportamento ferrimagnético<sup>(36, 37)</sup>. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são os principais óxidos metálicos que constituem as nanopartículas superparamagnéticas (SPIONs- *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*).

### 2.2.2 Principais métodos de síntese de óxidos de ferro

Vários métodos químicos podem ser usados para sintetizar partículas magnéticas para diversas aplicações: microemulsões, sínteses sol-gel, reações hidrotérmicas, hidrólise de precursores, reações sonoquímicas, sínteses de injeção em fluxo e sínteses por eletrospray. A síntese de nanopartículas superparamagnéticas é um processo complexo devido à sua natureza coloidal<sup>(43, 45)</sup>.

O principal desafio químico está em definir as condições experimentais, para levar a uma população monodispersa de grãos magnéticos de tamanho adequado. O segundo ponto a se considerar, é selecionar um método que seja reproduzível e que pode ser industrializado, sem a necessidade de um procedimento complexo de purificação<sup>(24)</sup>. No entanto, o método mais comum para a produção de nanopartículas de magnetita é a técnica de coprecipitação química de sais de ferro<sup>(22, 24)</sup>. Nessa categoria de síntese, a superfície reativa das partículas pode ser funcionalizada com estabilizantes logo após a nucleação<sup>(47)</sup>.

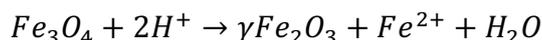
#### 2.2.2.1 Método da coprecipitação

A técnica de coprecipitação é provavelmente a via química mais simples, eficiente e baixo custo para a obtenção de partículas magnéticas. Os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

são geralmente preparados por precipitação de uma mistura estequiométrica, com sais ferrosos e férricos em meio aquoso. A reação química da formação de magnetita pode ser escrita como:



De acordo com a termodinâmica desta reação, a precipitação completa de  $Fe_3O_4$  deve ser esperada em um pH básico, entre 8 e 14, com uma relação estequiométrica para os sais de 2:1 ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ), em um ambiente não oxidante. No entanto, magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é sensível à oxidação. A magnetita é transformada em maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) na presença de oxigênio<sup>(43, 45)</sup>.



A principal vantagem do processo de coprecipitação é que uma grande quantidade de partículas pode ser sintetizada. Contudo, o controle da distribuição de tamanho de partícula é limitado, porque o crescimento dos cristais é controlado apenas por fatores cinéticos. São dois estágios envolvidos: a nucleação e o crescimento. Para produzir nanopartículas de ferro monodispersas, essas duas etapas devem ser separadas<sup>(43, 45)</sup>.

### 2.2.2.2 Formação das partículas magnéticas: nucleação e crescimento

A nucleação é o primeiro processo que ocorre quando a concentração das espécies atinge uma saturação crítica, seguido então, pelo crescimento lento dos núcleos por difusão dos solutos para a superfície do cristal<sup>(24)</sup>.

O diagrama de LaMer e Dinegar, Figura 10, é um modelo proposto para a formação de nano e micropartículas monodispersas pela nucleação e crescimento de cristais. Em uma solução supersaturada quando os núcleos se formam ao mesmo tempo, o crescimento dos núcleos formados leva à formação de partículas com estreita distribuição de tamanho. Além disso, está presente um fenômeno chamado amadurecimento de Ostwald, no qual as partículas pequenas são consumidas pelas partículas maiores na etapa de crescimento dos núcleos<sup>(47)</sup>.

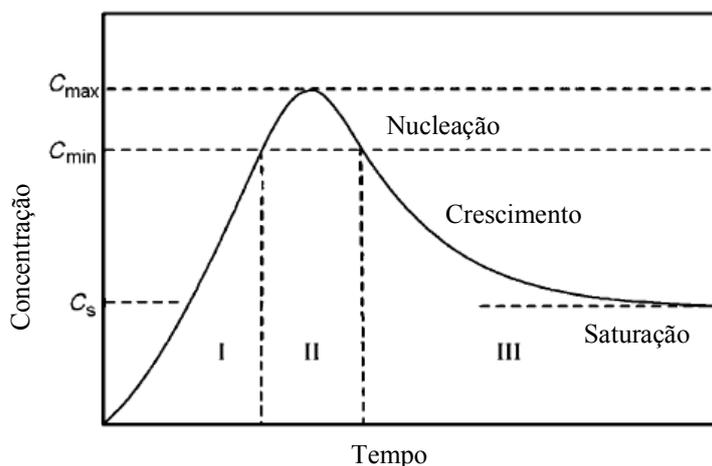


Figura 10. Diagrama de LaMer e Dinegar descreve o processo de nucleação e crescimento nuclear para a formação de partículas magnéticas (adaptado de <sup>(47)</sup>).

Vários fatores devem ser ajustados na síntese para controle de tamanho e forma das partículas, como ajuste de pH, força iônica, temperatura, natureza dos sais (nitratos, cloretos, sulfatos) e a razão de concentração dos íons de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . A adição de estabilizantes estéricos ou eletrostáticos logo após a nucleação, previne a formação de aglomerados e permite a funcionalização da superfície a partir do revestimento escolhido<sup>(43)</sup>.

### 2.2.3 Principais revestimentos de óxidos de ferro

A estabilização das partículas de óxido de ferro é crucial para obter colóides magnéticos estáveis contra agregação, na aplicação desejada. A elevada razão entre área superficial/volume e a atração magnética, favorecem energeticamente a aglomeração das nanopartículas, sendo assim, a estabilidade de uma suspensão coloidal magnética resulta do equilíbrio das forças de atração e repulsão presentes. Essas duas forças são descritas pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)<sup>(48)</sup>, na qual a energia potencial total entre dois corpos é resultante da ação combinada delas. A agregação das partículas é devido a forças atrativas de van der Waals, que atuam minimizando a superfície total ou energia interfacial, induzindo atrações isotrópicas de curto alcance. Forças repulsivas agem de duas maneiras: por interações de repulsão de cargas da superfície (repulsão eletrostática) e por repulsão estérica, Figura 11<sup>(24, 47)</sup>.

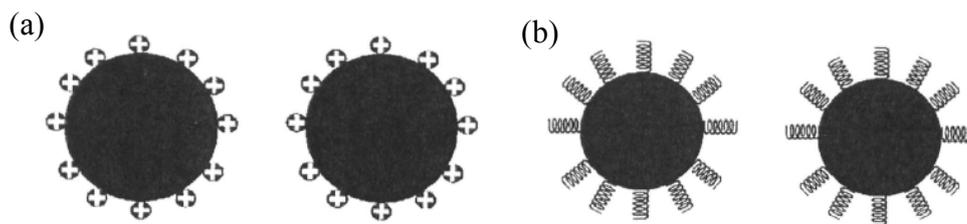


Figura 11. (a) Partículas estabilizadas pela camada eletrostática. (b) Partículas estabilizadas pela repulsão estérica<sup>(24)</sup>.

A estabilização eletrostática ocorre quando as cargas da superfície de duas partículas são capazes de evitar agregação pela repulsão da dupla camada elétrica interparticular. Já a estabilização estérica gera uma barreira que dificulta a aproximação de partículas. Diversos tipos de estabilizantes podem ser usados, como estabilizantes iônicos, inorgânicos e polímeros. Usualmente são encontrados revestimentos com carboxilatos, fosfatos, sílica, dextran, polietileno glicol (PEG), ácido oleico, álcool polivinílico, quitosana, entre outros<sup>(21, 22, 23, 24)</sup>.

Revestimentos inorgânicos, como a sílica, não apenas fornecem estabilidade às nanopartículas em solução, mas também ajudam na ligação de vários ligantes à superfície das nanopartículas<sup>(27, 49)</sup>.

### 2.2.3.1 Sílica

A sílica tem sido explorada em diversas pesquisas, como um material de revestimento para partículas magnéticas, pois forma facilmente partículas *core-shell*, que impedem a formação de agregados, melhoram a estabilidade química e fornecem melhor proteção contra toxicidade<sup>(25, 26)</sup>. Esse revestimento estabiliza as partículas de magnetita de duas maneiras diferentes: protegendo a interação dos dipolos magnéticos, pela rede de sílica criada e pela repulsão coulombiana, das cargas negativas da sílica<sup>(24)</sup>.

O método de Stöber, que consiste na hidrólise e condensação de um precursor sol-gel, como o tetraetilortosilicato (TEOS), é usualmente utilizado para revestimentos de partículas magnéticas<sup>(26)</sup>. Outros métodos podem ser utilizados para revestir materiais com sílica, como a deposição de sílica, a partir do ácido silícico ou o método de emulsão, no qual micelas ou micelas inversas são usadas para confinar e controlar o revestimento com a sílica<sup>(24)</sup>. Uma

vantagem desse revestimento é a presença na superfície da rede de sílica de grupos silanóis, que podem reagir com vários agentes acopladores, permitindo a funcionalização, formando materiais híbridos, estruturados, Figura 12<sup>(42)</sup>. Por exemplo, pela adição de grupos amino para posterior bioconjugação<sup>(50)</sup>.

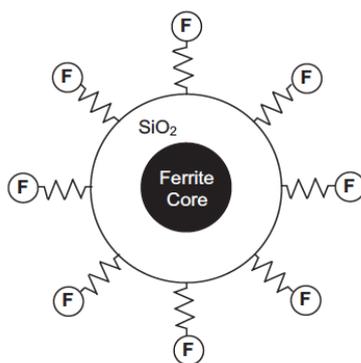


Figura 12. Representação de uma partícula magnética funcionalizada, do tipo *core-shell*, revestida com sílica,  $\text{SiO}_2$ , e grupos funcionais conjugados a rede<sup>(42)</sup>.

Estudos avaliaram as propriedades óticas da sílica, como fotoluminescência e fotoestabilidade, foram realizados em materiais conjugados com fluoróforos. A sílica apresentou propriedades óticas interessantes, como transparência ótica, permitindo a incorporação de corantes fluorescentes a rede formada, através de ligações covalentes<sup>(29, 30)</sup>. É importante ressaltar que o revestimento com sílica também pode atuar como um excelente espaçador para proteger as moléculas fluorescentes conjugadas na superfície da sílica do *quenching* da foto-luminescência induzida pelos núcleos magnéticos.

### 2.3 Fluorescência

A fluorescência é o comportamento exibido por substâncias ou matérias quando expostas à radiação ultravioleta, ocorrendo absorção e emissão de luz por transições eletrônicas entre níveis de energia dos elétrons. A fluorescência também ocorre com raios X e raios catódicos. Uma vez absorvida a energia eletromagnética da luz, a molécula salta para um estado excitado, onde possui uma das possíveis quantidades discretas de energia descritas pelas leis da mecânica quântica, os níveis de energia da molécula<sup>(51)</sup>.

Uma vez que uma molécula é excitada pela absorção de um fóton, ela pode retornar ao estado fundamental com emissão de fluorescência, porém, outros caminhos para esse retorno, também são possíveis, Figura 13, como: conversão interna (isto é, retorno direto ao estado fundamental sem emissão de fluorescência), cruzamento intersistema (possivelmente seguido por emissão de fosforescência), transferência de carga intramolecular e mudança conformacional, são alguns exemplos<sup>(52)</sup>.

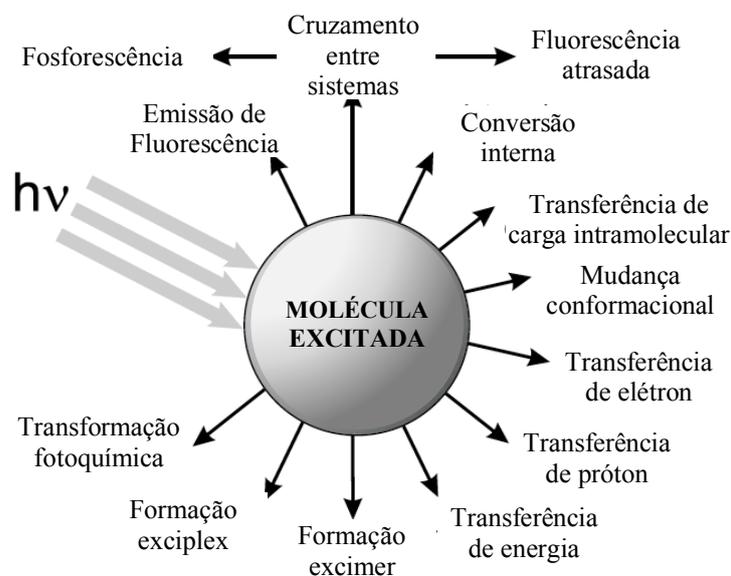


Figura 13. Processos associados a moléculas excitadas (adaptado de <sup>(52)</sup>).

O diagrama de Perrin-Jablonski, Figura 14, é conveniente para visualizar de maneira simples os possíveis processos de transição entre estes estados eletrônicos.

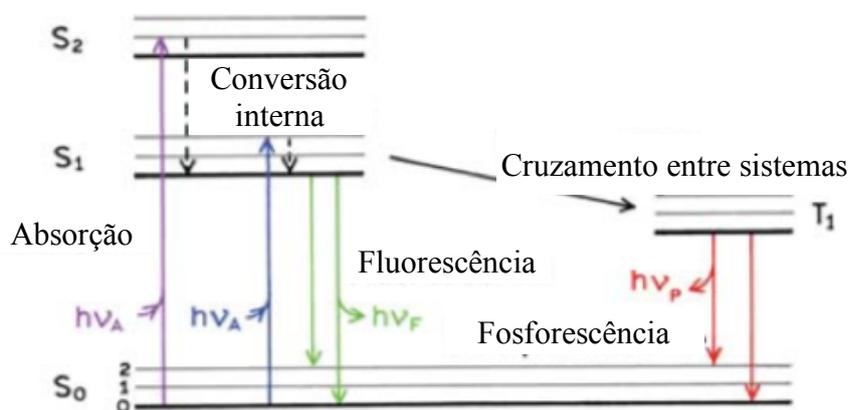


Figura 14. Diagrama de Perrin-Jablonsk (adaptado de <sup>(51)</sup>).

Na fluorescência (estado excitado singlete), o elétron no orbital excitado é emparelhado (por rotação oposta) com o elétron no orbital de estado fundamental. O retorno ao estado fundamental é permitido pela rotação e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , de modo que a vida útil típica de fluorescência é próxima de 10 ns ( $10 \times 10^{-9} \text{ s}$ ). O tempo de vida ( $\tau$ ) de um fluoróforo é o tempo médio entre sua excitação e o retorno ao estado fundamental.

A fosforescência (estado excitado tripleto), o elétron no orbital excitado é emparelhado na mesma orientação de *spin* com o elétron do estado fundamental. Dessa forma as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas ( $10^3$  a  $10^0 \text{ s}^{-1}$ ), de modo que a vida útil da fosforescência é tipicamente de milissegundos a segundos, devido ao retorno lento ao estado fundamental<sup>(51)</sup>.

Alguns fatores são importantes para que ocorra o mecanismo de fluorescência em moléculas, tais como: a rigidez da molécula, para que tenha menor perda de energia não radiativa, o que leva ao aumento de transições radiativas; a estrutura e planaridade da molécula, a conjugação de elétrons pi, grupos funcionais substituintes. Os corantes fluorescentes normalmente contêm grupos aromáticos conjugados, moléculas planares ou cíclicas com várias ligações  $\pi$  conjugadas. Alguns fatores podem ocasionar desativação da molécula excitada, como a temperatura, o pH e a concentração e tipo de solvente<sup>(52)</sup>.

### 2.3.1 Compostos fluorescentes benzazólicos

A introdução de uma fenila com um grupamento OH em *orto*, na posição 2 do anel de cinco membros proporciona a formação dos heterociclos chamados 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, Figura 15.

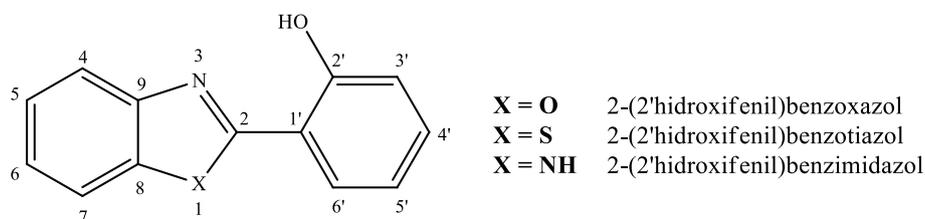


Figura 15. Heterociclos do tipo 2- (2'-hidroxifenil)benzazóis.

As moléculas quando no estado excitado, emitem fluorescência após ocorrer uma transferência intramolecular de próton, ocasionado pela absorção de luz de comprimento de onda no ultravioleta. A proximidade da presença de grupos doadores e aceptores de hidrogênio, possibilita a migração de próton de um grupo para outro, dando origem a formas tautoméricas responsáveis pela emissão fluorescência. Esse mecanismo é conhecido como ESIPT (do inglês, *Excited State Intramolecular Proton Transfer*)<sup>(53, 54)</sup>.

Os espectros de fluorescência desses compostos, sempre aparecem em um comprimento de onda maior do que o da absorção. Essa diferença é definida como deslocamento de *Stokes*, Figura 16. A maioria das espécies fluorescentes, apresentam um deslocamento de *Stokes* na faixa de 50 a 70 nm. Porém, os benzazóis sofrem mudanças estruturais (fototautomerismo), porque, antes de emitir fluorescência, a molécula perde energia por relaxação vibracional, tornando o deslocamento de *Stokes* maior, usualmente na faixa de 100 a 250 nm<sup>(55)</sup>.

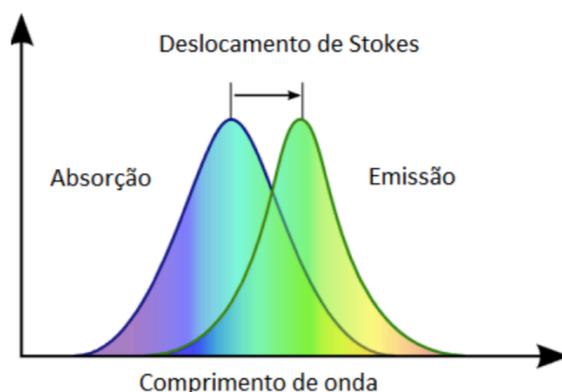


Figura 16. Deslocamento de Stokes ( $\Delta\lambda_{ST}$ ) entre os máximos de absorção e de emissão<sup>(56)</sup>.

Heterocíclon benzazóis representam uma classe de compostos que são conhecidos por exibirem propriedades fotoquímicas e fotofísicas muito interessantes, as quais têm sido muito estudadas, para diversas aplicações, devido a sua elevada estabilidade térmica e fotoquímica, associada a um elevado deslocamento de *Stokes*<sup>(54)</sup>. Para aplicações sensoriais, são especialmente interessantes devido ao desvio entre a emissão de luz da forma normal excitada e a forma tautomérica que propicie ESIPT, podendo ser modulada pela molécula alvo. Além disso, os benzazóis são uma classe de compostos conhecida por apresentar importantes atividades biológicas<sup>(57)</sup> (como por exemplo, anticâncer, bactericida, anti-inflamatória, antimicrobiana e antiparasitária), aplicação como marcadores biológicos fluorescentes<sup>(58)</sup>, como corantes para laser<sup>(54)</sup>, na revelação de impressões digitais latentes<sup>(59)</sup>, entre outras.

### 2.3.2 Mecanismo de ESIPT

O mecanismo de ESIPT é um processo foto-induzido e altamente interessante do ponto de vista de aplicações, pela emissão de fluorescência com grandes deslocamentos para comprimentos de ondas maiores. A transferência de um próton entre dois grupos de uma mesma molécula ocasiona grandes rearranjos eletrônicos e estruturais, Figura 17, os quais estão associados com mudanças no momento de dipolo e na geometria molecular<sup>(54, 60)</sup>.

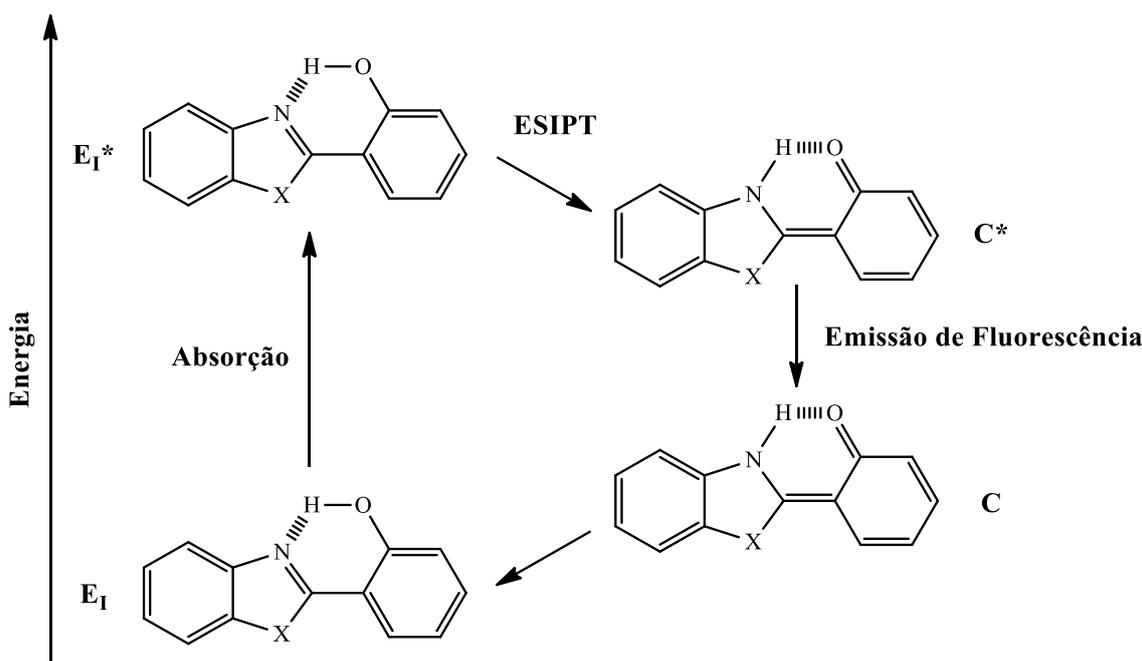


Figura 17. Mecanismo da transferência intramolecular de próton no estado excitado para 2'-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

O tautômero enol ( $E_1$ ) representa a espécie predominante no estado fundamental. No entanto, quando expostas a uma fonte de radiação, absorvem energia e a excitação dessa espécie gera o enol em um estado vibracional excitado ( $*E_1$ ). Nesse estado, para perder o excesso de energia, é sucessivamente convertido no tautômero ceto ( $*C$ ) através da transferência de hidrogênio para o átomo de nitrogênio. Em alguns casos a velocidade de transferência do próton é da ordem de fentosegundos<sup>(61)</sup>. A forma ceto ( $*C$ ) é a espécie predominante no estado excitado, pois a barreira energética é muito pequena, se tornando a principal forma para desativação da forma enol ( $*E_1$ ). O tautômero ceto no estado excitado ( $*C$ ) emite fluorescência dando origem a uma forma de menor energia ( $C$ ). Como esse tautômero ( $C$ ) é menos estável no estado fundamental, ele é rapidamente convertido no confômero cis-enol inicial ( $E_1$ ) sem qualquer mudança fotoquímica na molécula<sup>(62, 63)</sup>.

A existência de outros confôrmeros, Figura 18, é dependente da estabilização no meio em que se encontram, pois sofrem influência da polaridade do solvente<sup>(64)</sup> e da estrutura da molécula. Em solventes próticos ou polares<sup>(65)</sup>, possibilita a estabilização do confôrmero enol-*cis* aberto (E<sub>II</sub>). Em solventes apolares ou apróticos, o confôrmero enol-*cis* (E<sub>I</sub>) representa a espécie predominante no estado fundamental, embora confôrmeros do tipo enol-*trans* (E<sub>III</sub>) e enol-*trans* aberto (E<sub>IV</sub>) também possam ser estabilizados<sup>(66, 67)</sup>.

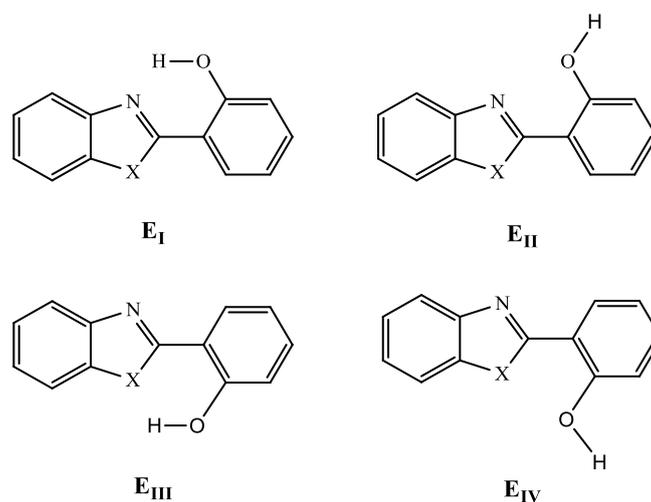


Figura 18. Geometrias da forma enol dos 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis.

Os confôrmeros (E<sub>II</sub>-E<sub>IV</sub>) podem competir com o confôrmero *cis*-enol responsável pelo mecanismo de ESIPT, apresentando em muitos casos uma dupla emissão de fluorescência. A formação dessa segunda banda de fluorescência sempre aparece em comprimentos de onda menores (maior energia) em relação à banda referente a ESIPT<sup>(54, 66)</sup>.

## CAPÍTULO II - REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

### 1. INTRODUÇÃO

O crescente recurso às ciências forenses na investigação criminal tem sido alvo de atenção acadêmica em busca do aprimoramento de métodos ou do desenvolvimento de novas tecnologias para obter provas contundentes sobre a autoria de crimes. A busca de vestígios físicos e biológicos que permitam identificar características de um suspeito é uma das primeiras medidas adotadas na investigação criminal, onde o autor não foi localizado. Nesse contexto, as impressões digitais são um dos principais meios de prova técnica utilizada<sup>(83)</sup>.

Vários marcadores biométricos podem ser usados para identificação, baseada em uma ou mais características anatômicas ou comportamentais intrínsecas (DNA, impressões digitais, retina, face, voz, etc.) de cada ser humano. O uso das impressões digitais evoluiu ao longo dos anos, desde o uso precoce para marcar transações comerciais na antiga Babilônia, até hoje, como tecnologia central em dispositivos de segurança biométrica e como evidência científica nos tribunais de todo o mundo<sup>(83, 84)</sup>.

As impressões digitais forneceram uma fonte crucial de evidências forenses a mais de um século, pela capacidade inerente de identificação e individualização humana, baseada em propriedades fundamentais: perenidade, imutabilidade e singularidade. O princípio da perenidade, diz que as cristas papilares são estabelecidas durante a vida intra-uterina e permanecem constantes ao longo da vida até a morte. O princípio da imutabilidade, por sua vez, diz que os padrões papilares mantêm a mesma simetria, ou seja, não alteram com o tempo. Por último, o princípio da singularidade está baseado, estatisticamente, no fato de que as impressões digitais são diferentes para cada indivíduo e entre os dedos do mesmo indivíduo. Sendo assim, nem gêmeos univitelinos possuem impressões digitais idênticas<sup>(83)</sup>.

Cada superfície (substrato) na qual a ponta do dedo humano entra em contato, deixa informações exclusivas sobre essa pessoa com base nos padrões e secreções das cristas da pele, que contêm filamentos de poros conectados às glândulas sudoríparas. As marcas de dedo deixadas podem ser visíveis ou não. Para serem visíveis, a marca é “impressa” pelo contato de dedos contaminados por substâncias como tinta, sangue, sujeira, gordura, entre outras, que revelam um contraste com a superfície. Materiais que se deformam com o contato do dedo, como cera

ou argila mole, também deixam marcas visíveis. As marcas não visíveis, são denominadas como impressões digitais latentes, que consistem basicamente das secreções naturais da pele. Neste caso, são necessárias técnicas de revelação, por meio de processos físicos ou químicos, no qual é fundamental a escolha da técnica correta, para extrair detalhes e não danificar a impressão digital<sup>(85)</sup>.

A especificidade de cada técnica de revelação é baseada no tipo de substrato, nas propriedades do substrato e nas condições da impressão digital. No entanto, a variedade de substratos de deposição que existem dentro de um mundo fortemente industrializado, inevitavelmente causa disparidades na eficiência. Outros efeitos compostos pelo enorme potencial de variação de composição de resíduos pré e pós-deposição, relacionados a fatores doadores (idade, sexo, dieta, estilo de vida, etc.) e mudanças dependentes do tempo (ambientais, biológicas, etc.), podem causar um desenvolvimento abaixo do ideal na aplicação da técnica<sup>(86)</sup>.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Papiloscopia

Papiloscopia ou datiloscopia é o termo usado para descrever a ciência de identificação humana através das papilas dérmicas existentes na palma das mãos e na sola dos pés. É obtida com base em três níveis de características: tipo de padrão geral, detalhes das minúcias e morfologia de cumes e poros. Embora os sistemas automatizados baseados em computadores sejam hoje quase universalmente empregados em todo o mundo, é necessário um processo manual de análise em quatro etapas, conhecido como, ACE-V, do inglês, Análise, Comparação, Avaliação e Verificação<sup>(85)</sup>.

A análise é o estágio inicial, onde o examinador avalia a impressão desconhecida para determinar se é ou não adequada para comparação. Isso envolve a avaliação preliminar de vários fatores, como, por exemplo, o material da superfície. A próxima etapa o investigador analisa e compara os atributos característicos das impressões coletadas e as conhecidas, por busca em sistemas automatizados de identificação de impressões digitais (AFIS). A terceira etapa avalia as impressões pareadas como individualização (identificação/correspondência), exclusão (não correspondência) ou inconclusiva, com base nas comparações anteriores. A etapa final de verificação é essencialmente uma replicação dos três primeiros passos e envolve o reexame independente das digitais por um ou dois especialistas adicionais em impressões digitais. Isso garante a aplicação adequada do método científico objetivo e confirma os resultados do primeiro examinador<sup>(85, 87)</sup>.

Os principais desafios na papiloscopia estão relacionados à eliminação da possibilidade de subjetividade e erros no processo de identificação, para que não ocorra casos de falsos positivos.

## 2.2 Características das impressões digitais

### 2.2.1 Estrutura e função da pele

Entender a estrutura e funcionamento da pele é fundamental para a compreensão das características das impressões digitais. A pele e seus apêndices, Figura 33, como cabelo, unhas e glândulas, compõem o sistema do corpo humano, desempenhando uma série de funções vitais (barreira protetora, regulação da temperatura, sensação de toque, retenção de água, excreção de resíduos, imunidade, reservatório de sangue e síntese de vitamina D). A pele é o maior órgão único do corpo, apresentando uma espessura média de 2mm, com exceção para a superfície das mãos e dos pés, onde aumenta em quase um terço. Pode ser dividida em duas camadas distintas: uma fina camada externa de tecido epitelial (epiderme), que fornece uma barreira protetora e, uma camada densa de tecido conjuntivo (derme), que fornece suporte e nutrição<sup>(88, 89)</sup>.

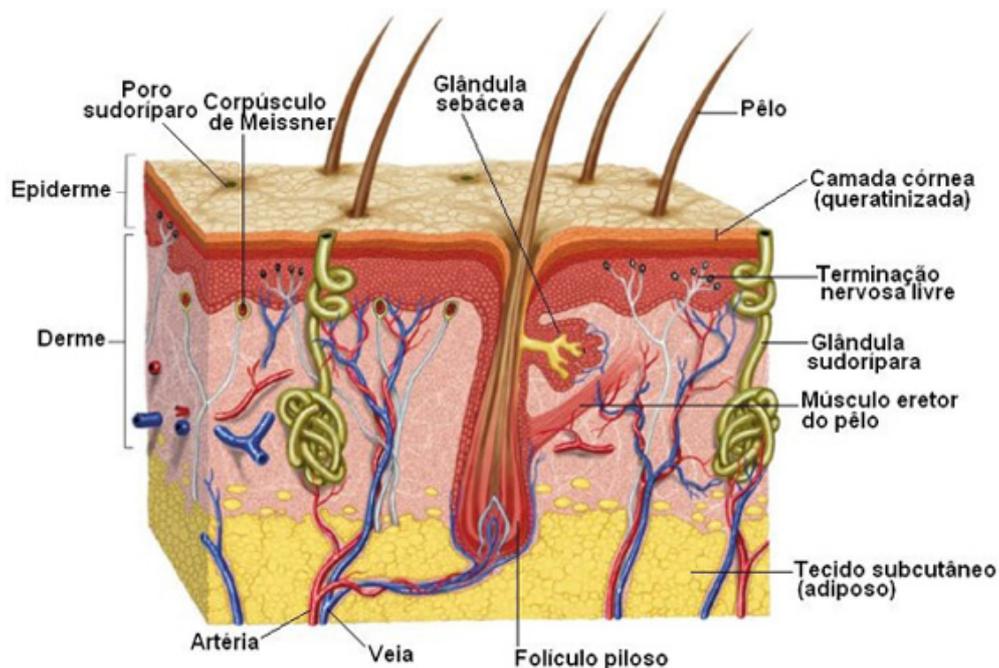


Figura 33. Representação da anatomia da pele humana<sup>(90)</sup>.

O padrão das cristas e sulcos da pele, que são responsáveis pelas impressões digitais, dependem da estrutura e localização das cristas dérmicas primárias e secundárias. Somente danos na camada basal da pele resultam em alterações permanentes na epiderme e, conseqüentemente, uma alteração do padrão das cristas<sup>(86)</sup>. A permanência do padrão

(imutabilidade) resultante da anatomia e fisiologia da pele de cada pessoa, é uma das propriedades fundamentais das impressões digitais que permitem a sua utilização forense, enquanto a unicidade, é determinada durante a gestação. O conceito de individualidade das impressões está baseado na ideia geral de singularidade biológica, ou seja, não há dois organismos que são idênticos. A morfogenia das cristas é interdependente dos processos ambientais que ocorrem durante a gravidez<sup>(91)</sup>.

### 2.2.2 Individualidade, permanência e classificação

Para que um sistema de impressão digital identifique com sucesso os indivíduos dentro dele, e os isole de todos os outros, ele deve apresentar formas de classificação necessárias para a individualização.

O anatomista alemão Johann Mayer, foi o primeiro a descrever em suas pesquisas sobre a singularidade das impressões digitais, que mais tarde foram consolidadas pelas contribuições dos cientistas William James Herschel e Henry Faulds. Enquanto Faulds concebeu a ideia de utilizar as impressões digitais para identificar indivíduos em um crime, Herschel foi o primeiro a descobrir sobre a perenidade delas ao longo da vida<sup>(92, 93, 94)</sup>.

O primeiro sistema de classificação, desenvolvido por Edward Henry, utilizava de todas as dez impressões, baseado em valores numéricos para cada dedo e na presença ou ausência de verticilos. Esse sistema é usado até hoje nos Estados Unidos da América e na Europa. Francis Galton, foi o primeiro a definir detalhes específicos de minúcias, reconhecendo o seu papel para a individualização<sup>(86, 95)</sup>. Iván Vucetich, após tomar conhecimento dos trabalhos de Galton, inventou o seu próprio sistema de arquivamento e identificação através das impressões digitais, sistema esse, adotado no Brasil por meio de decreto e usado até hoje, no qual é baseado em quatro grandes grupos, arcos, presilhas internas, presilhas externas e verticilos.

A Figura 34, mostra três níveis de caracterização para as impressões digitais.

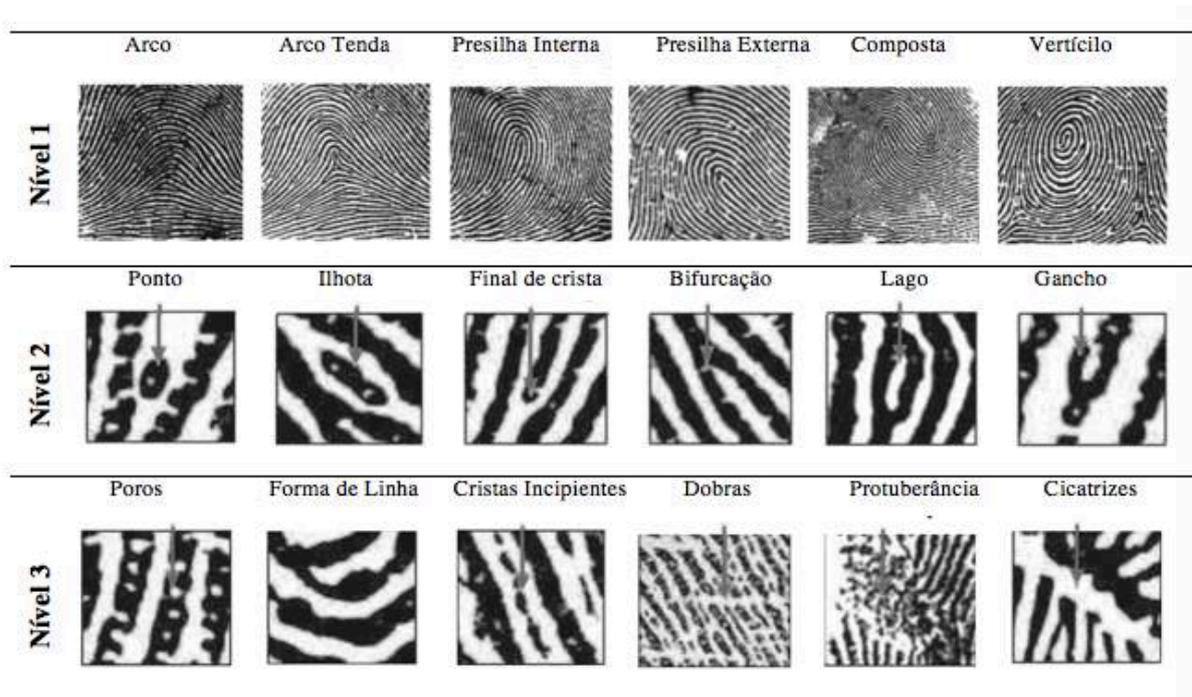


Figura 34. Níveis de caracterização de impressões digitais<sup>(96)</sup>.

Apesar do primeiro nível não possuir elementos suficientes para individualização de um indivíduo, ele pode ser utilizado para restringir a busca, pois os detalhes macroscópicos como arcos, verticilos e presilhas, ocorrem em média de 5, 30 e 65% na população, respectivamente. Esse nível é conhecido pelos padrões de impressões digitais. O segundo nível é formado pelas minúcias, que são pontos característicos que se formam pela disposição das cristas papilares, levando a classificações como bifurcações, ilhotas, finais de linha, etc. O terceiro e último nível inclui os atributos dimensionais das cristas papilares, como largura, contorno, poros, presença de cicatrizes e os detalhes permanentes<sup>(83, 96)</sup>. A identificação é realizada pela comparação das minúcias e/ou outros elementos de uma impressão digital coletada e arquivada, Figura 35.

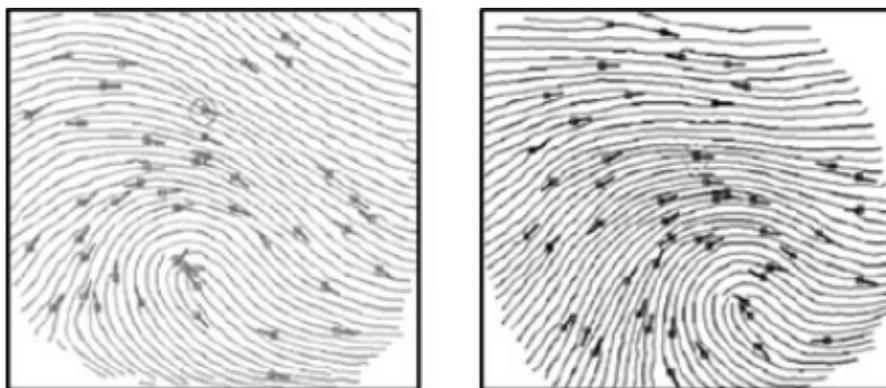


Figura 35. Sistema AFIS, concordância entre duas impressões digitais comparadas<sup>(97)</sup>.

### 2.2.3 Composição do resíduo das impressões digitais

A pele humana apresenta três glândulas secretoras, as sudoríparas (écrinas e apócrinas) e as sebáceas. Elas são responsáveis pela produção e composição do suor humano. As glândulas sudoríparas écrinas que estão nas palmas das mãos e pés, estão mais concentradas, são maiores e mais ativas que em outras áreas do corpo. Os poros presentes nas cristas da pele são alimentados apenas por glândulas sudoríparas écrinas<sup>(89)</sup>. O resíduo secretado por essas glândulas, consiste em 98% de água, já os outros 2%, são de uma mistura complexa e altamente variável de substâncias orgânicas e inorgânicas<sup>(88)</sup>, mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Substâncias excretadas pelas glândulas da pele<sup>(98)</sup>.

Tipos de Glândulas	Substâncias Excretadas	
	Compostos Orgânicos	Compostos Inorgânicos
Apócrinas	Carboidratos	
	Colesterol	
	Proteínas	Ferro
	Esteróides	
Écrinas	Aminoácidos	
	Ácido láctico	Água
	Açúcares	Amônia
	Ácido úrico	Íons metálicos
	Glicogênio	Cloretos
	Creatinina	Fosfatos
	Uréia	Sulfatos
	Vitaminas	Fluoretos
	Enzimas	Bicarbonatos
		Imunoglobulinas
Sebáceas	Ácidos graxos	
	Colesterol	
	Ésteres de colesterol	—
	Triglicerídeos	

Compreender o conteúdo do resíduo de qualquer marca de dedo é mais complicado, por uma série de variáveis pré e pós-deposição. A idade, sexo, dieta e estilo de vida de um indivíduo

afetam a composição. Outros fatores que podem posteriormente alterar a composição, devem ser considerados, como as condições ambientais, propriedades do substrato, degradação biológica, o que torna um grande desafio<sup>(97)</sup>.

### 2.3 Tipos de superfícies

Entender a porosidade da superfície é de extrema importância para a escolha da técnica de revelação, pois ela determina, de maneira previsível, as substâncias do resíduo que podem ser reveladas<sup>(86)</sup>. As superfícies onde podem ser encontradas impressões digitais são geralmente divididas em: porosas, não porosas e semi-porosas, Tabela 9.

Tabela 9. Tipos de superfícies onde impressões digitais podem ser encontradas<sup>(97)</sup>.

<b>Porosas</b>	<b>Não porosas</b>	<b>Semi-porosas</b>
As superfícies porosas são geralmente absorventes e incluem materiais como papel, papelão, madeira. Para estas superfícies, são utilizadas técnicas que o revelador reage com aminoácidos, cloretos, etc.	As superfícies não porosas ou superfícies lisas, repelem umidade e muitas vezes aparecem polidas, como vidro, metal, plástico, madeira envernizada ou pintada.	As superfícies semi porosas apresentam características intermediárias as outras, onde a absorção ocorre de forma mais lenta, como em capas de revista, notas.

### 2.4 Métodos de revelação de impressões digitais

Impressões digitais latentes são, de longe, a forma mais encontrada em cenas de crime. O termo “latente” refere-se ao estado atual como invisível e ao potencial de se tornar visível, mas, para isso, é necessário o desenvolvimento com alguma técnica com base em uma reação física, química ou ótica. Os métodos de detecção óptica têm a vantagem de não serem destrutivos em relação a marca de dedo depositada e, com isso, não impedem a aplicação posterior de procedimentos convencionais de revelação. Portanto, uma sequência de detecção de impressões digitais deve começar sempre com um exame óptico utilizando diferentes técnicas de iluminação de superfície<sup>(86)</sup>.

Através do entendimento detalhado da composição bioquímica do resíduo, que protocolos de revelação orientam as técnicas a serem usadas. Tipicamente, a avaliação da rugosidade superficial onde se encontram depositadas as impressões, é o primeiro passo para a escolha da técnica de revelação. As condições ambientais a que estão expostas também é um fator crítico, pois afetam significativamente a composição delas. Esses fatores pré e pós-deposição tem significativo efeito na qualidade e eficácia do desenvolvimento<sup>(97, 99)</sup>. Serão abordados alguns dos principais métodos de revelação abaixo.

#### 2.4.1 Método do pó

A técnica do pó é talvez a mais antiga metodologia e mais usada para revelação de impressões digitais, onde há mais de um século vem se aprimorando com o desenvolvimento de novos materiais. De uma forma geral, depende da adesão das partículas sobre os resíduos das impressões em quase todos os tipos de superfícies, exceto para as superfícies absorventes. Essa técnica também é adequada para uso em objetos de cena de crime que não podem ser transportados ao laboratório. Sua eficiência está ligada a superfícies lisas, não-porosas<sup>(98)</sup>.

Materiais como óxidos metálicos, sulfatos, carbonatos, entre outros são aplicados através de um pincel macio, feito de pelos ou fibras sintéticas, naturais ou de vidro. A Tabela 10, relaciona alguns tipos de pós utilizados. É considerado um método simples, de baixo custo, sensível, porém potencialmente destrutivo, uma vez que a revelação é feita através de contato físico. Pode ser utilizado pós fluorescentes, que são úteis para superfícies onde o contraste é um problema, no entanto, a escolha dos pós fluorescentes adequados depende da natureza da superfície do objeto a ser revelado<sup>(98)</sup>.

Tabela 10. Pós utilizados na revelação de impressões digitais e sua composição<sup>(100)</sup>.

<b>Pós pretos</b>	<b>Composição</b>
Pó óxido de ferro	Óxido de Ferro (50%) Resina (25%) Negro-de-fumo (25%)
Pó dióxido de manganês	Dióxido de manganês (45%) Óxido de Ferro (25%) Negro-de-fumo (25%) Resina (5%)

Pó negro-de-fumo	Negro-de-fumo (60%) Resina (25%) Terra de Fuller (15%)
<b>Pós brancos</b>	<b>Composição</b>
Pó óxido de titânio	Óxido de titânio (60%) Talco (20%) Caulin (20%)

O potencial de uso de pós magnéticos, está ligado a revelação de impressões digitais latentes frágeis, onde estes pós são aplicados com o uso de um pincel magnético. Essa aplicação evita que haja contato das cerdas do pincel que podem levar a destruição/deformação de impressões, como no método clássico de aplicação de pós, só havendo o contato do pó magnético com a impressão digital, Figura 36. São obtidos de misturas de partículas magnéticas com alumínio ou cobre em pó<sup>(98, 99)</sup>. O potencial de uso de pós magnéticos conjugados com corantes fluorescentes é tema desse trabalho, permitindo aumentar suas aplicações, em virtude da união de duas grandes características positivas, a fluorescência e o magnetismo das partículas.



Figura 36. Aplicação de pó magnético com aplicador magnético.

Os mecanismos exatos por trás de como os pós aderem aos resíduos de marcas de dedos ainda não estão claros, as interações físicas são as mais aceitas, no entanto, certas propriedades físicas do pó (tamanho, estrutura e revestimento), influenciam a eficácia do método. Essa



superfície que contém as impressões depositadas. Iniciada a vaporização, resulta na disseminação do policianoacrilato branco sólido sobre a impressão. Essa técnica possui uma limitação de aplicação, superfícies brancas apresentam pouco contraste com os padrões revelados. Os componentes exatos do resíduo que reage para iniciar a polimerização do cianoacrilato ainda são pouco conhecidos. Impressões latentes com mais de 2 semanas de idade mostraram ser menos eficientes com a utilização dessa técnica de revelação, uma razão, é que a água evaporada do resíduo é necessária para início da polimerização<sup>(86, 101)</sup>.

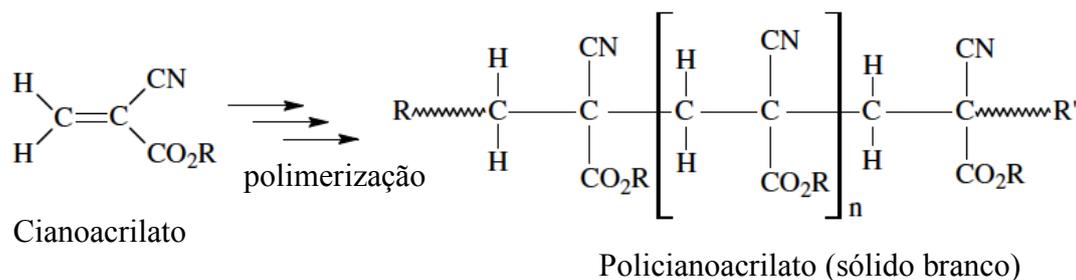


Figura 38. Reação de polimerização de cianoacrilato que resulta na formação de um polímero branco duro conhecido como policianoacrilato (adaptado de <sup>(86)</sup>).

#### 2.4.4 Método do violeta de genciana

O método violeta de genciana ou violeta de cristal é extremamente eficaz para a revelação de impressões digitais da superfície adesiva de materiais adesivos, como fita adesiva transparente, fita isolante de PVC, fita adesiva de papel. O corante é solubilizado na gordura presente no resíduo das impressões digitais latentes (IDL). O procedimento consiste no tratamento do lado adesivo da fita com uma solução de violeta de genciana, que contém fenol para auxiliar a absorção do corante pelo material sebáceo das impressões. O tratamento é realizado por imersão, flutuando a fita sobre a solução de corante, ou aplicando com uma pipeta sobre o material. O excesso do reagente é removido da fita por lavagem com água<sup>(86)</sup>.

As impressões digitais são reveladas pelo aparecimento do padrão das cristas papilares, com uma coloração roxa escura. Contudo, uma desvantagem do método consiste no tingimento do fundo da superfície, no qual depende da natureza da fita e dos contaminantes presentes. Fitas escuras dificultam o contraste com a coloração púrpura do reagente. Esse procedimento exige cautela, porque a solução usada contém fenol, composto altamente cancerígeno, sendo assim, deve ser conduzido com a utilização de luvas e dentro do exaustor. Alternativamente, soluções

preparas sem o uso de fenol apresentaram resultados menos eficientes<sup>(102)</sup>. Recentemente, uma alternativa para esse procedimento de revelação de IDL em fitas adesivas foi desenvolvida por Barros<sup>(59)</sup>, utilizando soluções com benzazóis solúveis em água, apresentando resultados muito superiores ao método de violeta de genciana. A Figura 39, exibe as diferenças entre os métodos.



Figura 39. Revelação de impressão digital. À esquerda com corante benzazólico e à direita com o violeta de genciana<sup>(59)</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. BHUSHAN, B.; *Springer Handbook of Nanotechnology*. 1<sup>a</sup>.ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, **2004**, 1222p.
2. JIANG, W. et al.; Preparation and Properties of Superparamagnetic Nanoparticles with Narrow Size Distribution and Biocompatible. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, v.283 (2), p.210-214
3. LIU, H. et al.; Fabrication of Lotus-Like Au@TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Gas-Sensing Properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2016**, v.236 p.490-498
4. ZHANG, X. et al.; Planar Waveguide Devices Based on Sol-Gel-Derived Photopatternable Hybrid Material. *Journal of Crystal Growth*. **2006**, v.288 (1), p.176-179
5. PARK, J. S. et al.; Conducting Polymer-Based Nanohybrid Transducers: A Potential Route to High Sensitivity and Selectivity Sensors. *Sensors*. **2014**, v.14 (2), p.3604-3630
6. FU, A.; YANG, P.; Organic-Inorganic Perovskites: Lower Threshold for Nanowire Lasers. *Nature Materials*. **2015**, v.14 p.557-558
7. QUEIROZ, T. D. et al.; Strategies for Reducing Dye Aggregation in Luminescent Host-Guest Systems: Rhodamine 6G Incorporated in New Mesoporous Sol-Gel Hosts. *Journal of Applied Physics*. **2013**, v.113 (11), p.113508
8. OPANASENKO, M. V.; MONTANARI, E.; SHAMZHY, M.; Fabrication of Hybrid Organic-Inorganic Materials with Tunable Porosity for Catalytic Application. *ChemPlusChem*. **2015**, v.80 (13), p.599-605
9. GAWANDE, M. B.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S.; Nano-Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a Support for Recyclable Catalysts in the Development of Sustainable Methodologies. *Chemical Society Reviews*. **2013**, v.42 (8), p.3371-3393
10. ZHAO, S. et al.; Synthesis of FeCoB Amorphous Nanoparticles and Application in Ferrofluids. *Applied Surface Science*. **2018**, v.435 p.1314-1321
11. SESSOLI, R.; Single-Atom Data Storage. *Nature*. **2017**, v.543 p.189

12. HANKIEWICZ, J. H. et al.; Nano-Sized Ferrite Particles for Magnetic Resonance Imaging Thermometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2019**, v.469 p.550-557
13. ALGHAMDI, N. A. et al.; Development of Ferrite-Based Temperature Sensors for Magnetic Resonance Imaging: A Study of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . *Physical Review Applied*. **2018**, v.9 (5), p.054030
14. SOUZA, K. C. D.; MOHALLEM, N. D. S.; Nanocompósitos Magnéticos: Potencialidades de Aplicações em Biomedicina. *Química Nova*. **2011**, v.34 (10), p.1692-1703
15. WANG, D. et al.; Superparamagnetic  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Beads-CdSe/ZnS Quantum Dots Core-Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation. *Nano Letters*. **2004**, v.4 (3), p.409-413
16. TARTAJ, P. et al.; The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2003**, v.36 (13), p.182-197
17. PRAVEENKUMAR, J. et al.; Synthesis of Mesoporous Metal Aluminate Nanoparticles and Studies on the Decontamination of Sulfur Mustard. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016**, v.662 p.44-53
18. PRAVEENKUMAR, J. et al.; Metal Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Studies on Decontamination of Sulfur Mustard. *Journal of Alloys and Compounds*. **2017**, v.692 p.833-840
19. SODHI, G. S.; KAUR, J.; A Novel Fluorescent Small Particle Reagent for Detecting Latent Fingerprints on Wet Non-Porous Items. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. **2012**, v.2 (2), p.45-47
20. PRETE, C. et al.; Lumicyano™: A New Fluorescent Cyanoacrylate for a One-Step Luminescent Latent Fingermark Development. *Forensic Sci Int*. **2013**, v.233 (1), p.104-112
21. WU, W.; HE, Q.; JIANG, C.; Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*. **2008**, v.3 (11), p.397-415

22. SUN, J. et al.; Synthesis and Characterization of Biocompatible Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research A*. **2007**, v.80 (2), p.333-341
23. CHEN, Z. P. et al.; Preparation and Characterization of Water-Soluble Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles via Surface Double-Exchange with DMSA. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2008**, v.316 (1), p.210-216
24. LAURENT, S. et al.; Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*. **2008**, v.108 (6), p.2064-2110
25. DENG, Y.-H. et al.; Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles via Sol-Gel Approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2005**, v.262 (1), p.87-93
26. WANG, P. et al.; Silica Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanospheres for High Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, v.306 p.280-288
27. WANG, Y. et al.; Controlled Synthesis and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Core-Shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanospheres Decorated Graphene. *Ceramics International*. **2016**, v.43 (2), p.1887-1894
28. MOTORINA, A. et al.; Hybrid Silica-Polyelectrolyte Films as Pptical Sensing Materials for Tetracycline Antibiotics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2014**, v.200 p.198-205
29. CARBONARO, C. M. et al.; Photostability of Porous Silica - Rhodamine 6G Hybrid Samples. *Materials Science and Engineering: C*. **2006**, v.26 (5), p.1038-1043
30. VALVERDE, G. A.; Photostability of Laser Dyes Incorporated in Formamide SiO<sub>2</sub> ORMOSILs. *Optical Materials*. **2006**, v.28 (10), p.1209-1215
31. KNOBEL, M. et al.; Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *J Nanosci Nanotechnol*. **2008**, v.8 (6), p.2836-2857

32. BATLLE, X.;LABARTA, A.; Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2002**, v.35 (6), p.15-42
33. EISBERG, R. R.; *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 2ª.ed. Rio de Janeiro: Campus, **1979**, 928p.
34. POOLE JR., C. P.;OWENS, F. J.; *Introducción a La Nanotecnología*. 1ª.ed. Barcelona: Reverté, **2007**, 407p.
35. COEY, J. M. D.; *Magnetism and Magnetic Materials*. 1ª.ed. New York: Cambridge University Press, **2010**, 625p.
36. CALLISTER JR., W. D.;RETHWISCH, D. G.; *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8ª.ed. John Wiley and Sons, **2009**,
37. CULLITY, B. D.;GRAHAM, C. D.; *Introduction to Magnetic Materials*. 2ª.ed. New Jersey: Wiley-IEEE, **2008**, 568p.
38. CHENG, J. Z.; *Superparamagnetic Iron (III) Oxide Nanoparticle Polymer (SPIONP): Fabrication and Properties*. (**2012**). University of York
39. BOHN, F.; *Magnetostricção e Ruído Barkhausen em Aços Elétricos de Grão Não-Orientado*. (**2005**). Universidade Federal de Santa Maria
40. LU, A. H.; SALABAS, E. L.;SCHUTH, F.; Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*. **2007**, v.46 (8), p.1222-1244
41. FREY, N. A. et al.; Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications in Bioimaging and Magnetic Energy Storage. *Chemical Society Reviews*. **2009**, v.38 (9), p.2532-2542
42. PANKHURST, Q. A. et al.; Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2003**, v.36 (13), p.167-181
43. CORNELL, R. M.;SCHWERTMANN, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2ª.ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**, 703p.
44. COSTA, A. F. et al.; Síntese e Caracterização de Espinélios à Base de Ferritas com Gelatina como Agente Direcionador. *Cerâmica*. **2011**, v.57 p.352-355

45. CORNELL, R. M.;SCHWERTMANN, U.; *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. 2<sup>a</sup>.ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2000**, 188p.
46. MARTIN, F.; ARNO, S.;MATTHIAS, S.; Ab Initio Study of the Half-Metal to Metal Transition in Strained Magnetite. *New Journal of Physics*. **2007**, v.9 (1), p.1-5
47. GOESMANN, H.;FELDMANN, C.; Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. **2010**, v.49 (8), p.1362-1395
48. HERMANSSON, M.; The DLVO Theory in Microbial Adhesion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **1999**, v.14 (1), p.105-119
49. DE OLIVEIRA, E. M. N. et al.; Iron Oxide Nanoparticles Labeled with an Excited-State Intramolecular Proton Transfer Dye. *ChemPhysChem*. **2016**, v.17 (20), p.3176-3180
50. DIGIGOW, R. G. et al.; Preparation and Characterization of Functional Silica Hybrid Magnetic Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2014**, v.362 p.72-79
51. LAKOWICZ, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3<sup>a</sup>.ed. New York: Springer, **2006**, 954p.
52. VALEUR, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 1<sup>a</sup>.ed. Weinheim: Wiley-VCH, **2001**, 381p.
53. SINHA, H. K.;DOGRA, S. K.; Ground and Excited State Prototropic Reactions in 2-(o-hydroxyphenyl)benzimidazole. *Chemical Physics*. **1986**, v.102 (3), p.337-347
54. CAMPO, L. F.; *Síntese de Materiais Fotossensíveis Baseados em Corantes Fluorescentes como Meio Ativo para Dispositivos Ópticos*. (2003). Universidade Federal do Rio Grande do Sul
55. KRASOVITSKII, B. M.;BOLOTIN, B. M.; *Organic Luminescent Materials*. 1<sup>a</sup>.ed. New York: Wiley-VCH, **1988**, 340p.
56. SANTOS, P. L. D.; *Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados*. (2014). Universidade Federal de Minas Gerais
57. KUMAR, R. V.; Synthetic Strategies Towards Benzoxazole Ring Systems: A Review. *Asian Journal of Chemistry*. **2004**, v.16 (3), p.1241-1260

58. CUI, M.-C. et al.; Novel 18 F-Labeled Benzoxazole Derivatives as Potential Positron Emission Tomography Probes for Imaging of Cerebral  $\beta$ -Amyloid Plaques in Alzheimer's Disease. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2012**, v.55 (21), p.9136-9145
59. BARROS, H. L.;STEFANI, V.; A New Methodology for the Visualization of Latent Fingermarks on the Sticky Side of Adhesive Tapes Using Novel Fluorescent Dyes. *Forensic Sci Int*. **2016**, v.263 p.83-91
60. ARNAUT, L. G.;FORMOSINHO, S. J.; Excited-State Proton Transfer Reactions I. Fundamentals and Intermolecular Reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **1993**, v.75 (1), p.1-20
61. RÍOS, M. A.;RÍOS, M. C.; Ab Initio Study of the Hydrogen Bond and Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole and 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole. *The Journal of Physical Chemistry A*. **1998**, v.102 (9), p.1560-1567
62. SEO, J.-W. et al.; Tailoring the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Fluorescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole Derivatives. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **2005**, v.26 (11), p.1706-1710
63. RODEMBUSCH, F. S. et al.; Excited State Intramolecular Proton Transfer in Amino 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazole Derivatives: Effects of the Solvent and the Amino Group Position. *Journal of Luminescence*. **2007**, v.126 (2), p.728-734
64. MCMORROW, D.;KASHA, M.; Proton-Transfer Spectroscopy of 3-hydroxychromones. Extreme Sensitivity to Hydrogen-Bonding Perturbations. *Journal of the American Chemical Society*. **1983**, v.105 (15), p.5133-5134
65. SINHA, H. K.;DOGRA, S. K.; Absorptiometric and Fluorimetric Study of Solvent Dependence and Prototropism of 2-substituted Benzimidazole Derivatives. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. **1987**, v.1 (10), p.1465-1472
66. ROBERTS, E. L.; DEY, J.;WARNER, I. M.; Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole in Cyclodextrins and Binary Solvent Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry A*. **1997**, v.101 (29), p.5296-5301
67. SARKER, N. et al.; Excited-State Intramolecular Proton Transfer of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole in Micelles. *The Journal of Physical Chemistry*. **1995**, v.99 (50), p.17711-17714

68. 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. *Journal of the American Chemical Society*. **1957**, v.79 (2), p.427-429
69. 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2006**, v.178 (1), p.26-32
70. MASCOLO, M. C.; PEI, Y.; RING, T. A.; Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials (Basel)*. **2013**, v.6 (12), p.5549-5567
71. BINAYMOTLAGH, R. et al.; Selective Chemotherapy and Imaging of Colorectal and Breast Cancer Cells by a Modified MUC-1 Aptamer Conjugated to a Poly(ethylene glycol)-dimethacrylate Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AuNCs Nanocomposite. *New Journal of Chemistry*. **2019**, v.43 (1), p.238-248
72. LIU, G. et al.; Synthesis and Applications of Fluorescent-Magnetic-Bifunctional Dansasylated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Materials Science*. **2011**, v.46 (18), p.5959-5968
73. GNANAPRAKASH, G. et al.; Effect of Initial pH and Temperature of Iron Salt Solutions on Formation of Magnetite Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. **2007**, v.103 (1), p.168-175
74. ARÉVALO-CID, P.; ISASI, J.; MARTÍN-HERNÁNDEZ, F.; Comparative Study of Core-Shell Nanostructures Based on Amino-Functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*. **2018**, v.766 p.609-618
75. DAOU, T. J. et al.; Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. **2006**, v.18 (18), p.4399-4404
76. SOARES, P. P.; *Obtenção de Microesferas de Poliestireno Fluorescentes e Magnéticas*. (2016). Universidade Federal do Rio Grande do Sul

77. BINI, R. D.; *Desenvolvimento de Nanopartículas de Magnetita para Aplicações Biológicas: Propriedades Estruturais, Microestruturais e Magnéticas*. (2016). Universidade Estadual de Maringá
78. KOBER, U. A. et al.; Fluorescence Emission Modulation in Singlefluoroforic Submicro-Sized Silica Particles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2009**, v.52 (3), p.305-308
79. RAHIMI, R. et al.; Synthesis and Characterization of Magnetic Dichromate Hybrid Nanomaterials with Triphenylphosphine Surface Modified Iron Oxide Nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_3@\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). *Solid State Sciences*. **2014**, v.28 p.9-13
80. DOUHAL, A. et al.; Proton Transfer Spectroscopy of 2-(2'-hydroxyphenyl)imidazole and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole Dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **1994**, v.78 (2), p.127-138
81. COSTA, T. M. H. et al.; Fluorescence Properties of Benzoxazole Type Dyes Entrapped in a Silica Matrix by the Sol-Gel Method. *Journal of Materials Chemistry*. **2001**, v.11 (12), p.3377-3381
82. \_\_\_\_\_; Fluorescent Compacts Prepared by the Entrapment of Benzoxazole Type Dyes Into a Silica Matrix at High Pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2004**, v.333 (2), p.221-225
83. MALTONI, D. et al.; *Handbook of Fingerprint Recognition*. 2<sup>a</sup>.ed. London: Springer, **2009**, 494p.
84. KAUSHAL, N.;KAUSHAL, P.; Human Identification and Fingerprints: A Review. *Journal of Biometrics & Biostatistics*. **2011**, v.2 (4), p.1-5
85. JAIN, A. K.;FENG, J.; Latent Fingerprint Matching. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. **2011**, v.33 (1), p.88-100
86. CHAMPOD, C. et al.; *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*. 1<sup>a</sup>.ed. Boca Raton: CRC Press, **2004**, 304p.
87. DRUCE, J. F.;BRISTOW, L. C.; Latent Mark Development and Analysis Within a Modern Policing Environment. *Surface and Interface Analysis*. **2010**, v.42 (5), p.343-346

88. GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C.; Composition of Fingermark Residue: A Qualitative and Quantitative Review. *Forensic Sci Int.* **2012**, v.223 (1-3), p.10-24
89. MARIEB, E. N.; *Human Anatomy & Physiology*. 5<sup>a</sup>.ed. San Francisco: Benjamin-Cummings, **2001**,
90. *Sistema Tegumentar*; disponível em <https://www.auladeanatomia.com/novosite/sistemas/sistema-tegumentar/> (acesso em 06/12/2018).
91. WERTHEIM, K.; MACEO, A.; The Critical Stage of Friction Ridge and Pattern Formation. *Journal of Forensic Identification*. **2002**, v.52 (1), p.35-85
92. FAULDS, H.; On the Identification of Habitual Criminals by Finger-Prints. *Nature*. **1894**, v.50 p.548
93. HENRY, E. R.; *Classification and Uses of Fingerprints*. London: George Routledge and Sons, **1900**, 112p.
94. HERSCHEL, W. J.; Skin Furrows of the Hand. *Nature*. **1880**, v.23 p.76
95. *The Henry Classification System*; disponível em <https://www.newmanboston.org/customized/uploads/henry%20fingerprint%20classification.pdf> (acesso em 12/11/2018).
96. JAIN, A. K.; CHEN, Y.; DEMIRKUS, M.; Pores and Ridges: High-Resolution Fingerprint Matching Using Level 3 Features. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*. **2007**, v.29 (1), p.15-27
97. HOLDER JR, E. H.; ROBINSON, L. O.; LAUB, J. H.; *The Fingerprint Sourcebook*. USA: U.S. Department of Justice, **2011**, 422p.
98. LEE, H. C.; RAMOTOWSKI, R.; GAENSSLEN, R. E.; *Advances in Fingerprint Technology*. 2<sup>a</sup>.ed. Boca Raton: CRC Press, **2001**, 456p.
99. GREAT BRITAIN; *Manual of Fingerprint Development Techniques: A Guide to the Selection and Use of Processes for the Development of Latent Fingerprints*. 2<sup>a</sup>.ed. Reino Unido: Police Scientific Development Branch, **1998**,

100. CHEMELLO, E.; Ciência Forense: Impressões Digitais. *Química Virtual*. **2006**, p.111
101. PAINE, M. et al.; The Effect of Relative Humidity on the Effectiveness of the Cyanoacrylate Fuming Process for Fingermark Development and on the Microstructure of the Developed Marks. *Forensic Sci Int*. **2011**, v.212 (1-3), p.130-142
102. GRAY, M. L.; Sticky-Side Powder Versus Gentian Violet: The Search for the Superior Method for Processing the Sticky Side of Adhesive Tape. *Journal of Forensic Identification*. **1996**, v.46 (3), p.268-272
103. INTERNATIONAL FINGERPRINT RESEARCH GROUP; *Guidelines for the Assessment of Fingerprint Detection Techniques*, disponível em <https://ips-labs.unil.ch/ifrg/wp-content/uploads/2014/06/IFRG-Research-Guidelines-v1-Jan-2014.pdf> (acesso em 05/01/2019).
104. MONTAIN, S. J.; CHEUVRONT, S. N.; LUKASKI, H. C.; Sweat Mineral-Element Responses during 7 h of Exercise-Heat Stress. *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism*. **2007**, v.17 (6), p.574-582
105. MCLAREN, C.; LENNARD, C.; STOILOVIC, M.; *Methylamine pretreatment of dry latent fingerprints on polyethylene for enhanced detection by cyanoacrylate fuming*. **2010**, 199-222p.