

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Bacharelado em Química Industrial

Leonardo Numair Ceratti

**Síntese de Corantes Fluorescentes Solúveis em Água e seu Emprego na
Revelação de Impressões Digitais Latentes**

Porto Alegre

2021

Leonardo Numair Ceratti

**Síntese de Corantes Fluorescentes Solúveis em Água e seu Emprego na
Revelação de Impressões Digitais Latentes**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em Química
Industrial do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Leandra Franciscato Campo

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Ceratti, Leonardo Numair

Síntese de Corantes Fluorescentes Solúveis em Água e seu Emprego na Revelação de Impressões Digitais Latentes / Leonardo Numair Ceratti. -- 2021.

77 f.

Orientadora: Leandra Franciscato Campo.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Impressões Digitais Latentes. 2. Corantes Benzazólicos Fluorescentes. 3. Fitas Adesivas. I. Campo, Leandra Franciscato, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Leonardo Numair Ceratti

Síntese de Corantes Fluorescentes Solúveis em Água e seu Emprego na Revelação de Impressões Digitais Latentes

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em Química
Industrial do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Leandra Franciscato Campo

Aprovado em: Porto Alegre, 21 de maio de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dra. Leandra Franciscato Campo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dra. Daniele Trajano Raupp
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. Hélio Lopes Barbosa Barros
Universidade de Lisboa

*Dedico este trabalho ao orientador do projeto, professor e mentor Dr. Valter Stefani, sua energia revigorante e brilho nos olhos inspiraram e inspiram gerações de alunos, colegas e amigos. Seus ensinamentos ultrapassam as paredes da universidade e permeiam nossas vidas. Fizeste deste, um mundo melhor.
(in memoriam)*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Eliane Numair e Gilmar Ceratti, pelo apoio incondicional em momentos difíceis, pelos ensinamentos e por terem confiado no meu potencial, sempre colocando os estudos em primeiro lugar, muito mesmo antes de eu notar a importância deles. Aos meus irmãos, Betto e Marcus, pelos conselhos acadêmicos e pela descontração em períodos turbulentos.

Ao meu professor, Valter Stefani, por ter me permitido fazer parte de algo tão especial como o dia-a-dia em seu grupo de pesquisa genial. Suas histórias e experiências puderam me ensinar muito, e as levarei para a vida.

À minha orientadora, Leandra Franciscato Campo, pelo apoio constante na elaboração deste trabalho, lições e permanente auxílio na vida universitária. Sem ti, este trabalho não seria possível!

À Carolina Muller, pelo constante apoio durante a escrita desse trabalho e, inclusive, com a adição de seu amplo vocabulário e percepções jurídicas, assim como pelos momentos revigorantes, que foram necessários nesse período conturbado.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos e Química Forense (LMNO-QF), Hélio Barros e Cássio Reis, obrigado por me ensinarem tanto, pelos momentos de convivência e, ainda mais, pelos momentos de descontração. À segunda leva de colegas de laboratório: Franciela, Marluza, Ingrid, Lidiane e Renan. Ao Dr. Cleverson Moura pelos grandes momentos.

Aos amigos que fiz nessa universidade, seria impossível tentar citar todos vocês. Obrigado por tanto!

Aos professores da banca de defesa, obrigado por aceitarem o convite e se proporem a contribuir com este trabalho.

*“Salt of the earth, my friend
It’s all that we are in the end”*

Lewis Capaldi

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a síntese, caracterização e aplicação de cinco corantes fluorescentes na revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas. A síntese dos corantes foi realizada pelo método de Hein, que consiste na condensação de anilinas com derivados *orto*-hidróxi substituídos de compostos aromáticos em ácido polifosfórico. Os corantes foram obtidos com alto grau de pureza e rendimentos de baixo a moderados (entre 16 e 71%). A caracterização dos compostos foi feita por meio de técnicas espectroscópicas. Os corantes sintetizados foram solubilizados em água e apresentaram ótima performance, sendo de fácil aplicação na revelação de impressões digitais latentes em diversos tipos de fitas adesivas, até mesmo em fitas escuras, que, em alguns reveladores comerciais é limitada. Avaliou-se também a viabilidade comercial da implementação de uma empresa para produção e venda dos reveladores com base no investimento inicial e custo operacional utilizando-se do método de incubação de empresas, aproveitando-se do parque tecnológico da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e suas incubadoras de modo a simular-se uma situação próxima da realidade de um aluno recém-graduado com a iniciativa de empreender com o apoio da Universidade.

Palavras-chave: Corantes fluorescentes. Benzazóis. Impressões digitais latentes. Fitas adesivas.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and application of five benzazole derivatives fluorescent by ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) in detection of latent fingerprints on adhesive tapes. The synthesis of the derivatives was carried out using Hein's method in which occurs the condensation of anilines with ortho-substituted aromatic compounds in polyphosphoric acid. The derivatives obtained presented high purity and low to moderate yields (16-71%). The characterization of the compounds was made by usual spectroscopic techniques. The synthesized dyes were solubilized in water and presented great performance in the detection of latent fingerprints on various kinds of adhesive tapes, even in dark adhesive tapes which have limited detection with some commercial dyes. It was assessed the commercial viability of implementing a company that produces and sells the dyes regarding the initial financial investment and operational costs using the incubation method of enterprises. For that, it was evaluated a simulation using the technological park of the Federal University of Rio Grande do Sul and its incubators so it was possible to assess the closest reality of a recent college graduate wanting to do business as an entrepreneur with the university's support.

Keywords: Fluorescent Dyes. Benzazole. Latent Fingerprints. Adhesive Tapes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação das camadas da pele humana	20
Figura 2 – Representação das papilas dérmicas, com indicação das cristas papilares (c) e dos sulcos papilares (s).....	21
Figura 3 – Imagem representativa de uma impressão digital	21
Figura 4 – Processo sintético para obtenção dos derivados benzazólicos fluorescentes, HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13	31
Figura 5 – Estrutura química do corante HB-6	32
Figura 6 – Estrutura química do corante HB-7	33
Figura 7 – Estrutura química do corante HB-9	33
Figura 8 – Estrutura química do corante HB-11	34
Figura 9 – Estrutura química do corante HB-13	35
Figura 10 – Espectro de infravermelho do HB-6	39
Figura 11 – Expansão da região aromática do espectro de 1H-RMN do HB-7	40
Figura 12 – Espectro de 1H-RMN do HB-9	41
Figura 13 – Expansão da região alifática do espectro de 1H-RMN do composto HB-13	41
Figura 14 – Espectros normalizados de absorção e de fluorescência dos compostos HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em água.....	42
Figura 15 – Imagens dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 no estado sólido. A - sob luz visível; B - sob luz ultravioleta de 365 nm	44
Figura 16 – Imagens dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em solução aquosa. A - sob luz visível; B - sob luz ultravioleta de 365 nm.....	44
Figura 17 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7, sob luz visível e sob luz ultravioleta - 365 nm.	46
Figura 18 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7, sob luz ultravioleta - 365 nm	47
Figura 19 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-9, sob luz ultravioleta - 365 nm	48

Figura 20 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-11, sob luz ultravioleta - 365 nm	48
Figura 21 – Imagens de impressões digitais latentes reveladas com o corante HB-11 com e sem filtro laranja	49
Figura 22 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7 após 1 ano da aplicação do corante e revelação inicial, sob luz ultravioleta (365 nm)	50
Figura 23 - Imagens da revelação de impressões digitais latentes com o corante HB-7 em fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®) com diferença de 0, 2, 8 e 15 dias entre a deposição das mesmas e revelação sob luz ultravioleta - 365 nm	51
Figura 24 - Imagens da revelação de impressões digitais latentes com o corante HB-7 em fita preta isolante elétrica (3M - Scotch tape®) com diferença de 0, 2, 8 e 15 dias entre a deposição das mesmas e revelação sob luz ultravioleta - 365 nm	51
Figura 25 - Proposta de Tsopelas e Sutton ^[24] de reação entre o grupo amina da proteína e o grupo sulfônico do corante para formação do complexo proteína-corante por meio de uma ligação covalente	52
Figura 26 - Proposta de Wilbur ^[25] para formação de um par iônico a partir da reação dos íons da proteína (amina) e do corante (grupo sulfônico) por meio de uma ligação iônica	52
Figura 27 - Proposta de Bossers [26] para interação entre amido black e uma proteína	53
Figura 28 - Espectro de infravermelho do HB-7	68
Figura 29 - Espectro de infravermelho do HB-9	68
Figura 30 - Espectro de infravermelho do HB-11	69
Figura 31 - Espectro de infravermelho do HB-13	69
Figura 32 - Espectro de ¹ H-RMN do composto HB-6	70
Figura 33 - Expansão da região aromática do espectro de ¹ H-RMN do composto HB-6	70
Figura 34 - Espectro de ¹ H-RMN do composto HB-7	71
Figura 35 - Expansão da região aromática do espectro de ¹ H-RMN do composto HB-7	71
Figura 36 - Espectro de ¹ H-RMN do composto HB-9	72

Figura 37 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-9	72
Figura 38 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-11	73
Figura 39 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-11	73
Figura 40 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-13	74
Figura 41 - Expansão da região alifática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-13	74
Figura 42 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-13	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Glândulas humanas e respectivas substâncias secretadas por elas.....	22
Tabela 2 – Síntese dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13	37
Tabela 3 – Dados de frequências observadas para os derivados benzazólicos sintetizados	38
Tabela 4 – Dados do espectro de absorção UV-Visível e de emissão de fluorescência dos derivados benzazólicos HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em água.....	43
Tabela 5 – Equipamentos básicos necessários para síntese em escala laboratorial e seus valores de compra	56
Tabela 6 – Vidrarias básicas necessárias para síntese em escala laboratorial e seus valores de compra.....	56
Tabela 7 – Reagentes necessários para síntese e purificação de 1,77 g do corante HB-7 em escala laboratorial e seus valores de compra, considerando rendimento de 71%	57
Tabela 8 – Reagentes necessários para síntese e purificação de 5 g do corante HB-7 em escala laboratorial e seus valores de compra, considerando rendimento de 71%	58
Tabela 9 – Custos de equipamentos, materiais e de pré-incubação como investimento inicial	60
Tabela 10 – Custos de Produção, Investimento Inicial, Lucro Bruto e Tempo para Retorno do Investimento para o corante HB-7	61
Tabela 11 – Lucro obtido após retorno do investimento, custo de royalties anual para a incubadora e capital restante para o corante HB-7 ao fim de 12 meses de incubação	62
Tabela 12 – Capital remanescente ao final do primeiro ano, custo de royalties anual para a incubadora, capital anual gerado e capital ao fim do contrato com a incubadora	62
Tabela 13 – Preço de venda de reveladores comerciais utilizados para impressões digitais em fitas adesivas e preço sugerido para o corante HB-7.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ESIPT – Transferência protônica intramolecular no estado excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*)

IDs – impressões digitais

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

Laser – amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)

PPA – ácido polifosfórico (*polyphosphoric acid*)

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV – ultravioleta

UV-visível – ultravioleta visível

¹H-RMN – ressonância magnética nuclear de próton

¹³C-RMN – ressonância magnética nuclear de carbono

CCD – cromatografia de camada delgada

DMSO-d₆ – dimetilsulfóxido hexa-deuterado

Hz – hertz

MHz – megahertz

m.p – ponto de fusão

M⁺ – íon molecular

m/z – razão massa/carga

IV – infravermelho

J – constante de Joule

s – singleto

d – dubleto

dd – duplo dubleto

t – tripleto

m – multiplete

δ – delta

d.s. – spin diferente

m.s – mesmo spin

E – forma *cis*-enol

E* – forma *cis*-enol excitada
g – grama
K – forma *cis*-ceto
K* – forma *cis*-ceto excitada
K' – forma *trans*-ceto
kg – quilograma
mg – miligrama
L – litro
mL – mililitro
m/v – massa por volume
ppm – partes por milhão
cm – centímetro
mm – milímetro
nm – nanômetro
DFO – 1,8-diazafluorenona
HB-6 – ácido 4- hidroxí- 3-(benzo [d] oxazol-2-il) benzenossulfônico
HB-7 – ácido 4-hidroxí- 3-(benzo [d] tiazol-2-il) benzenossulfônico
HB-9 – ácido 4-hidroxí-3- (6-metilbenzo [d] oxazol-2-il) benzenossulfônico
HB-11 – ácido 2-(5-amino-2-hidroxifenil) benzo [d] oxazol-5-sulfônico
HB-13 – ácido 2-(4 (dietilamino) -2-hidroxifenil) benzo [d] oxazol-5-sulfônico
KBr – brometo de potássio
TMS – tetrametilssiloxano
X – heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre)
h – hora
A.C. – antes de cristo
 π – orbital molecular pi ligante
 π^* – orbital molecular pi anti-ligante
°C – grau Celsius
 ϵ – coeficiente de absorvítividade molar
 $\Delta\lambda_{ST}$ – deslocamento de *Stokes*
 λ_{max} – comprimento de onda máximo de absorção
 ϵ_{max} – coeficiente de absorvítividade molar do máximo de absorção
R\$ – moeda reais brasileira (BRL)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 PAPILOSCOPIA.....	19
3.1.1 Papilas dérmicas e impressões digitais.....	20
3.1.2 Impressões digitais latentes	21
3.1.3 Histórico das impressões digitais como método de identificação.....	22
3.2 REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES	24
3.2.1 Superfícies não porosas.....	24
3.2.1.1 Pós reveladores	24
3.2.1.2 Vapor de iodo	25
3.2.1.3 Cianocrilato	26
3.2.2 Superfícies porosas.....	26
3.2.2.1 Ninidrina	26
3.2.2.2 Diazafluorenona	27
3.2.2.3 Nitrato de prata	27
3.2.3 Outras técnicas de identificação importantes nas ciências forenses.....	27
3.2.3.1 Amido black	27
3.2.3.2 Luzes forenses	28
3.2.4 Superfícies colantes ou adesivas	28
3.2.4.1 Violeta genciana	28
3.3 NOVAS OPORTUNIDADES PARA REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM FITAS ADESIVAS	28
4 PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.2 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS CORANTES HB6 - HB13	31
4.2.1 Síntese do corante HB-6	31
4.2.2 Síntese do corante HB-7	32
4.2.3 Síntese do corante HB-9	33
4.2.4 Síntese do corante HB-11	33

4.2.5 Síntese do corante HB-13	34
4.3 FORMULAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS CORANTES FLUORESCENTES BENZAZÓLICOS.....	35
4.4 METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM FITAS ADESIVAS.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS CORANTES	37
5.1.1 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho	37
5.1.2 Caracterização por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	39
5.1.3 Caracterização por absorção UV-visível e emissão de fluorescência.....	42
5.2 IMPRESSÕES DIGITAIS	45
5.2.1 Amostras de impressões digitais latentes	45
5.2.2 Amostras de impressões digitais latentes	45
5.3 IMPACTOS E DIFERENÇAS COM A TECNOLOGIA ATUALMENTE DISPONÍVEIS	54
5.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS E COMPARAÇÃO COM CORANTES COMERCIAIS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES	55
5.4.1 Investimento inicial para síntese	55
5.4.2 Implementação de empresa por meio de incubação.....	58
5.4.3 Retorno do investimento.....	60
5.4.4 Comparação com reveladores comercialmente disponíveis	63
5.4.5 Viabilidade da implementação.....	64
6 CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS.....	66
ANEXO A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	68
ANEXO B – ESPECTROS DE ¹H-RMN.....	70

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da criminalidade e a complexidade dos delitos faz com que ocorra o surgimento de novos desafios para a conclusão da autoria e da materialidade, bem como demais questões que surgirem conjuntamente a isso. Ademais, os criminosos buscam deixar o mínimo possível de vestígios após o cometimento da infração penal, de modo que é necessária uma perícia para o esclarecimento de hipóteses, bem como para emitir laudos que servem como prova e, conseqüentemente, de fundamento para uma sentença. ^[1,2]

Atualmente, um dos campos que mais contribui para uma perícia especializada é o das ciências forenses, estas tratam de aplicar métodos científicos em função da lei para resolução de crimes de diferentes naturezas, sendo o estudo da identificação humana um importante objeto para que a verdade dos fatos seja revelada e as medidas cabíveis sejam aplicadas, de acordo com a lei, a partir de evidências científicas do fato. ^[3]

Uma das áreas mais importantes da identificação humana é a papiloscopia, que realiza tal identificação através das papilas dérmicas. No ramo da papiloscopia, o método que possui objetivo de estudo as impressões digitais (das papilas dérmicas dos dedos) é chamado de datiloscopia. No âmbito forense, a revelação destas impressões digitais é realizada nas superfícies que o resíduo tiver sido depositado, como: documentos, fitas adesivas, objetos, armas, pacotes de drogas, etc.

As fitas adesivas mostram-se uma superfície frequente nas quais resíduos de impressões digitais depositadas por perpetradores podem ocasionar na identificação e elucidação de crimes, uma vez que elas são muito utilizadas para imobilizar vítimas em casos de sequestro e estupro, assim como na fabricação de explosivos e no embalamento de drogas ilícitas. As impressões digitais podem ser ocultadas com a utilização de luvas, entretanto as fitas adesivas dificultam o manuseio com esses acessórios, fazendo com que o criminoso as maneje com as mãos desprotegidas, deixando o resíduo da impressão digital.

Atualmente, os reveladores utilizados pelas polícias científicas no Brasil são, muitas vezes, de origem importada, possuindo alto custo e grande demora na entrega. Já os reveladores obtidos nacionalmente apresentam custo mais baixo, contudo, apresentam desempenho mais restrito.

Nas fitas adesivas, normalmente, são utilizados reveladores na forma de solução, ou seja, mergulha-se a fita na solução e, em seguida, revela-se a impressão digital. Um desses reveladores é a violeta genciana que, embora tenha baixo custo e possa ser obtido nacionalmente, possui algumas limitações de aplicação, como: baixa seletividade com as impressões digitais, podendo reagir com toda a superfície da fita adesiva, dificultando a visualização do resíduo, além de ser limitada na revelação em superfícies escuras (fitas isolantes de cor preta, por exemplo).

Com base nas limitações presentes nos reveladores comerciais para impressões digitais latentes em fitas adesivas e no fato de que a revelação desses vestígios é crucial para a elucidação de crimes, nota-se a necessidade da inserção de reveladores mais tecnicamente capazes no gap deixado pelos reveladores atuais do mercado. Este trabalho surge como uma alternativa na resolução de tal problemática e descreve a síntese, purificação, caracterização e aplicação de derivados benzazólicos como reveladores de impressões digitais em fitas adesivas, uma vez que esta classe de compostos orgânicos é conhecida por suas propriedades fotofísicas de fluorescência.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a viabilidade da utilização de corantes benzazólicos fluorescentes e solúveis em água com elevada intensidade de fluorescência na revelação de impressões digitais latentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar corantes benzazólicos;
- Avaliar a solubilidade em água dos corantes obtidos;
- Investigar o potencial revelador de impressões digitais em diferentes tipos de fitas adesivas com os corantes sintetizados;
- Estimar os custos envolvidos na síntese dos corantes e avaliar a incubação de uma empresa que comercializaria os reveladores.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Ancestralmente, as impressões digitais têm sido objeto de estudo para a identificação humana e, mais recentemente, na resolução de crimes nos âmbitos periciais ao redor do mundo a partir do século XIX.^[4] No Brasil, as impressões digitais começaram a ser utilizadas como meio exclusivo de identificação no ano de 1891, na cidade de São Paulo, por meio de fotografias e, posteriormente, como meio de identificação oficial de forma civil e criminal pelas Secretarias de Segurança Pública.^[5]

3.1 PAPILOSCOPIA

Papiloscopia é a ciência que trata do estudo das papilas dérmicas existentes nas palmas das mãos e dos pés, mais conhecidas como impressões digitais, sendo que é dividida em quatro áreas: datiloscopia, quiroscopia, podoscopia e poroscopia. Em síntese, sobre elas cabe destacar que a datiloscopia trata da identificação através das pontas dos dedos; a quiroscopia trata da identificação através das impressões palmares; a podoscopia consiste na identificação através da planta dos pés e a poroscopia trata da identificação através dos poros das papilas dérmicas. ^[6]

A datiloscopia é a técnica mais utilizada na identificação humana. Segundo Benfica:

“A extremidade distal dos dedos da mão é a região papilar que oferece maior variabilidade de padrões dos desenhos, permitindo que seja possível arquivá-las de forma sistemática. Soma-se a isso o fato de que impressões digitais são mais fáceis de serem coletadas do que as impressões palmares e plantares.” ^[7]

Outrossim, a datiloscopia apresenta princípios fundamentais, considerados científicos, fazendo com que as impressões digitais sejam utilizadas como provas periciais concretas e importantes na resolução de crimes para condenação ou absolvição de indivíduos suspeitos de cometer crimes. São eles:

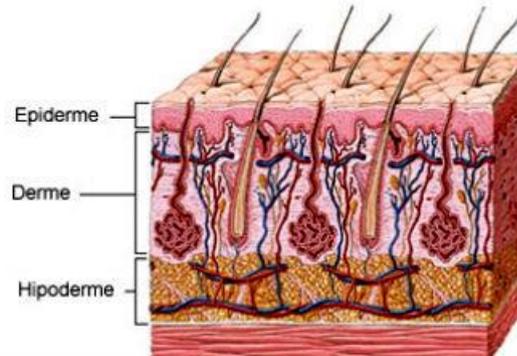
- Perenidade: as impressões papilares surgem no indivíduo a partir do sexto mês de vida intrauterina, permanecendo por toda a sua vida e, após a morte, até a putrefação cadavérica.

- Imutabilidade: os desenhos papilares, com todas as suas particularidades, jamais se alteram de forma natural, permanecendo idênticos, neste caso, desde o surgimento dos mesmos até a etapa de decomposição cadavérica do indivíduo.
- Unicidade: todos os indivíduos de todas as raças possuem impressões papilares únicas.
- Variabilidade: não existem impressões papilares iguais, nem entre os dedos de um mesmo indivíduo, sendo únicas entre diferentes indivíduos, até mesmo entre dois irmãos gêmeos univitelinos.
- Classificabilidade: a datiloscopia permite uma metodologia de classificação dos desenhos papilares para arquivamento.
- Praticabilidade: processo não complexo, tanto para obtenção das impressões digitais quando para o registro. [8]

3.1.1 Papilas dérmicas e impressões digitais

A pele humana é formada por três camadas, em ordem da mais profunda para a mais externa, respectivamente: hipoderme, derme e epiderme. A interseção entre a derme e a epiderme é bastante irregular devido ao fato de que ocorrem projeções da derme sobre a epiderme e vice-versa, formando ondulações as quais são denominadas papilas dérmicas.

Figura 1 – Representação das camadas da pele humana



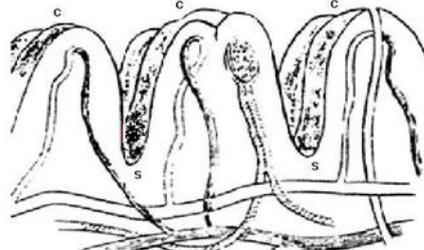
Fonte: Página do site Toda Matéria¹.

Em locais do corpo onde a pele é mais espessa, as ondulações se tornam mais protuberantes e, conseqüentemente, visíveis, como é o caso da pele das palmas das

¹ Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/camadas-da-pele/>>. Acesso em 02/04/2021.

mãos e na planta dos pés. Na Figura 2 a seguir pode ser visualizada a representação do relevo sobre a pele resultante da interpolação entre a derme e a epiderme, onde a parte mais elevada da pele é chamada de crista papilar e a fenda é chamada de sulco papilar.

Figura 2 – Representação das papilas dérmicas, com indicação das cristas papilares (c) e dos sulcos papilares (s)



Fonte: Página do site Papiloscopia².

O relevo particular formado na superfície da pele devido às papilas dérmicas pode ser denominado desenho digital. Na ponta dos dedos das mãos este desenho é denominado impressão digital.

Figura 3 – Imagem representativa de uma impressão digital



Fonte: Kücken e Newell (2005)^[9].

3.1.2 Impressões digitais latentes

O resíduo de uma impressão digital depositado em uma superfície é denominado de impressão digital latente quando não é visível a olho nú, sendo o objeto de identificação e estudo deste trabalho. As impressões digitais latentes somente podem ser visualizadas por meio de técnicas de revelação específicas e o resíduo depositado é proveniente, majoritariamente, do suor humano.

A composição do suor humano é de quase 99% de água e o restante de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo esses últimos dependentes de qual

² Disponível em: <http://www.papiloscopia.com.br/estudo_das_papilas.html>, acesso em 27/04/2021.

glândula humana secretou o suor. ^[10] A tabela a seguir (Tabela 1) indica os compostos orgânicos e inorgânicos secretados pelas três glândulas primárias responsáveis pela produção do suor (sudoríparas écrinas, sudoríparas apócrinas e sebáceas).

Tabela 1 – Glândulas humanas e respectivas substâncias secretadas por elas

Glândula	Composto Inorgânico	Composto Orgânico
Sudorípara écrina	Cloretos Íons metálicos Amônia Sulfatos Fosfatos Água	Aminoácidos Uréia Ácido láctico Açúcares Creatinina Colina Ácido úrico
Sebácea		Ácidos graxos Glicerídeos Hidrocarbonetos Álcoois
Sudorípara apócrina	Ferro	Proteínas Carboidratos Colesterol

Fonte: Adaptado de CHEMELLO (2006)^[11].

As glândulas sebáceas podem ser encontradas no corpo humano, principalmente, em regiões associadas a pelos como, por exemplo: couro cabeludo, face, nariz, axilas e ouvidos, mas não nas papilas. Todavia, os compostos secretados, principalmente, lipídeos, por essas glândulas sebáceas podem ser postos nas cristas papilares através do contato das mesmas com essas glândulas (como por exemplo passando a ponta dos dedos no rosto). As impressões digitais depositadas, após este contato com partes da pele com glândulas sebáceas, podem ser denominadas impressões digitais “carregadas”, uma vez que a marcação das cristas papilares na superfície é mais exacerbada.

3.1.3 Histórico das impressões digitais como método de identificação

A utilização de métodos de identificação antropológica data milhares de anos, entretanto, não se sabe quando esta busca por identificação teve seu início. Um dos registros mais antigos de impressões digitais como meio de identificação é atribuído à civilização chinesa antiga (de 221 a 206 A.C.), na qual é dito que se utilizava das impressões digitais como forma de autenticação de documentos oficiais. ^[12] Na

civilização ocidental, um dos primeiros indícios de estudo sobre a papiloscopia inclui as descobertas de Marcelo Malpighi em 1665. ^[13]

Marcelo Malpighi foi um anatomista que realizou significativas descobertas no ramo de histologia. Uma das descobertas foi a das proeminências cônicas bípedes, que ocorre na pele, entre as camadas derme e epiderme, as quais, em 1665, ele denominou de papilas dérmicas, sendo que essas conferiam altíssima complexidade em desenhos de arabescos filigranados da pele de fricção da superfície das mãos e dos pés.

Em 1823, Juan Evangelista Purkinje foi o pioneiro na descrição e classificação dos desenhos papilares em nove tipos, além de mencionar os triângulos papilares (deltas) em sua obra publicada neste ano, assim como em descrever a existências de poros sudoríparos.

Tomando como base os dados de classificação de Purkinje, William James Herschel utilizou as impressões papilares com o objetivo de identificação em documentos oficiais no ano de 1858. Em 1877, Herschel propôs a utilização deste método de identificação nos sistemas carcerários da Índia, onde era então residente. Outrossim, Herschel também concluiu que as impressões papilares eram distintas em todos os indivíduos, assim como não se alteravam ao longo dos anos, surgindo então a indicação da imutabilidade e perenidade das impressões papilares.

Henry Faulds, em 1880, realizou a descoberta de que as impressões papilares permitiam o depósito de impressões digitais invisíveis, também chamadas de latentes, a partir do suor emanado pelas glândulas sudoríparas e a contaminação com a gordura das glândulas sebáceas, por meio do simples contato com qualquer superfície, descrevendo técnicas de revelação e coleta que permanecem vigentes até hoje. Ademais, foi o primeiro a aplicar, bem como promover a tomada de dez impressões digitais em uma ficha. Assim, a partir das técnicas promovidas por Faulds, a *Scotland Yard* implementou a coleta de impressões digitais em suas investigações forenses em 1892.

Sir Francis Galton, posteriormente aos trabalhos de Faulds e Herschel, bem como se baseando nos mesmos, demonstrou, cientificamente, a unicidade das impressões papilares. Além disso, identificou também peculiaridades macroscópicas nas cristas papilares, as quais denominou de pontos de Galton (arcos, laços e verticilos), constando no seu livro publicado em 1892. Devido aos seus esforços de

promoção das impressões papilares como método de identificação humana, Galton é considerado um dos maiores responsáveis na disseminação deste tipo de técnica.

Sir Edward Richard Henry aperfeiçoou o método de Galton em seu livro publicado em 1898, método que até os dias atuais é utilizado, com algumas pequenas modificações como, por exemplo, o método Henry americano (utilizado nos Estados Unidos) e o sistema Henry canadense (utilizado no Canadá).

Edward Locard é considerado fundador da poroscopia e um dos responsáveis pela sucessão da criminalística moderna – métodos científicos aplicados na resolução de crimes como, por exemplo, grafoscopia e documentoscopia, balística, medicina legal e papiloscopia. As investigações de Locard permitiram a aplicação de análises microscópicas de modo a diferenciar-se impressões papilares falsas das moldadas.^[8]

3.2 REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

As impressões digitais latentes não são visíveis, sendo necessário o emprego de um processo químico ou físico para revelá-las. O método aplicado para revelação está diretamente ligado as particularidades do resíduo ou vestígio: natureza da superfície a ser processada, quantidade de resíduo depositada, tipo de matriz, etc. Atualmente, as polícias científicas e institutos de perícia aplicam diversos métodos, cada um com suas peculiaridades e limitações. A seguir são descritas algumas das técnicas mais empregadas na revelação de impressões digitais latentes, de acordo com a superfície onde a mesma foi depositada.

3.2.1 Superfícies não porosas

São exemplos de superfícies não porosas: vidro, plásticos, metais, entre outros. Podem estar secos ou molhados, o que pode alterar a técnica mais adequada a ser utilizada.

3.2.1.1 Pós reveladores

A técnica de pó é mais utilizada em investigações forenses para revelação de impressões digitais em superfícies não porosas. Os pós são utilizados para revelação em superfícies que possibilitam o decalque da impressão, portanto, em superfícies

lisas, não rugosas e não adsorventes, sendo utilizados, muitas vezes, em superfícies grandes que não possam ser movimentadas ou retiradas da cena do crime. Os pós reveladores podem ser aplicados por meio de pincéis, por spray de aerossol ou através de um aparato eletrostático, sendo os materiais mais comuns os pós à base de óxidos inorgânicos, pós orgânicos, pós metálicos, pós magnéticos e pós fluorescentes. [11]

A técnica consiste em um processo físico, no qual as partículas do pó aderem à umidade e às gorduras presentes na impressão digital latente. Após aplicação do pó, normalmente, com um pincel, as impressões digitais (IDs) são retiradas utilizando-se de fitas adesivas ou géis.

Apesar da facilidade de aplicação em superfícies não porosas, os pós devem ser aplicados nas IDs “frescas”, uma vez que, com o passar do tempo, a umidade e as gorduras presentes no resíduo vão secando ou desaparecendo. Além disso, superfícies que apresentem facilidade de absorção ou adsorção e elevada aderência a pós podem dificultar a revelação de impressões digitais.

Os pós fluorescentes e os pós magnéticos são materiais que se destacam, tanto no mercado, quanto em desenvolvimento, para melhor visualização e efetividade na revelação de impressões digitais, embora com algumas limitações. No caso dos pós magnéticos, a maior limitação é o custo elevado. [14]

3.2.1.2 Vapor de iodo

A técnica foi utilizada pela primeira vez em 1876 pelo Dr. Pierre Aubert, consistindo em utilizar cristais de iodo para revelação das impressões digitais latentes com a sublimação do iodo, podendo ser realizada numa câmara de sublimação ou em um recipiente fechado. O vapor de iodo interage fisicamente com a ID, de modo que passa a revelá-la. O método é facilmente utilizado para objetos pequenos, normalmente, e deve ser fotografado imediatamente, uma vez que o iodo deixa o material. Para prolongar o tempo da ID revelada podem ser utilizadas substâncias fixadoras de iodo, mas que mantêm o substrato colorido permanentemente com o iodo. [8]

3.2.1.3 Cianoacrilato

Este método consiste na utilização de ésteres de cianoacrilato na forma líquida, comercialmente disponíveis como “supercola”, em que essa substância (que é um monômero) é evaporada em uma câmara fechada e seus vapores reagem com alguns compostos presentes nos resíduos da ID, efetuando-se um processo de polimerização nas cristas papilares da impressão, formando um polímero branco (policianoacrilato).^[15] O método foi desenvolvido pela divisão de identificação criminal das agências da polícia nacional japonesa em 1978.

Embora o método de revelação por meio da vaporização do cianoacrilato não apresente custos elevados, o vapor gerado causa irritação severa nos olhos, ao sistema respiratório, sendo perigoso para o trabalhador. Além disso, caso aquecido a altas temperaturas, o cianoacrilato pode formar o gás cianídrico, que é extremamente tóxico.^[16]

3.2.2 Superfícies porosas

São exemplos de superfícies porosas: papel, cartão, entre outros. As técnicas utilizadas para estas superfícies diferem da discutida anteriormente, uma vez que a superfície porosa pode absorver ou adsorver a substância, alterando o vestígio.

3.2.2.1 Ninidrina

A ninidrina é um revelador amplamente utilizado para impressões digitais latentes dispostas em superfícies porosas, como, por exemplo, o papel. Em contato com aminoácidos e proteínas presentes no resíduo da ID, a ninidrina produz um produto de cor púrpura, promovendo a revelação.^[17] A ninidrina foi descoberta em 1913 por Ruhemann.

A ninidrina é comercializada em frascos escuros, uma vez que é bastante sensível a luz, e sua reação ocorre de forma bastante lenta em condições normais, mas pode ser acelerada mediante calor e umidade, bem como pelo tratamento com sais de metais. A ninidrina é preparada com solventes e aplicada por spray, gotejamento ou submersão no substrato para revelação da impressão digital. A

revelação com ninidrina é considerada uma técnica bem efetiva, uma vez que é possível visualizar até mesmo IDs antigas. [8]

3.2.2.2 Diazafluorenona

A diazafluorenona (DFO) surge como um revelador análogo a ninidrina, mas que promove uma forte fluorescência às impressões digitais reveladas quando iluminadas com um laser como fonte de excitação, possuindo uma capacidade de duas a três vezes maior de revelação de IDs latentes em papel do que a solução de ninidrina. A revelação com DFO apresenta bons resultados, necessitando de uma fonte de luz (laser) com filtros apropriados para visualização adequada das IDs reveladas.[18]

3.2.2.3 Nitrato de prata

A revelação com nitrato de prata é utilizada desde 1891 para impressões digitais latentes. Essa técnica consiste na reação química do nitrato de prata com o cloreto de sódio proveniente do suor, produzindo-se nitrato de sódio e cloreto de prata. Após secagem da superfície contendo a ID revelada em um quarto escuro, expõe-se o material à luz solar somente o tempo suficiente para que ocorra a revelação, já que isso ocorre devido ao fato de que o cloreto de prata é extremamente sensível a luz solar, fazendo com que a superfície escureça. Então, deve-se fotografar e submeter a amostra de volta ao quarto escuro. A técnica apresenta limitações, haja vista que o cloreto de prata apresenta alta sensibilidade à luz, bem como que, posteriormente, à revelação, submete-se a amostra a um fixador fotográfico de forma a se deter o processo de revelação que ainda assim não reverte a mancha escura da impressão digital revelada no substrato. [8]

3.2.3 Outras técnicas de identificação importantes nas ciências forenses

3.2.3.1 Amido *black*

O amido *black* é um corante biológico que, em contato com a proteína encontrada no sangue, produz um efeito reativo promovendo uma revelação de impressão digital de coloração escura. Ele é aplicado na forma de solução para

revelação de impressões digitais ensanguentadas, remove-se o excesso de corante e fotografa-se as impressões digitais reveladas. [8]

3.2.3.2 Luzes forenses

A utilização de luzes forenses consiste na luminescência por excitação com o auxílio de um laser na busca de evidências residuais macroscópica e permite a aplicação em todos os tipos de superfície. Não é considerada uma técnica de identificação, mas sim de revelação. [3,8]

3.2.4 Superfícies colantes ou adesivas

Este trabalho tem como foco a revelação das impressões digitais depositadas em fitas adesivas, no lado colante. Nesses tipos de superfícies, os corantes em pó se tornam limitados, uma vez que se aderem a superfície da fita alterando o vestígio e dificultando a revelação. É importante também que o revelador não tenha solventes em sua composição, já que os solventes podem interagir com a resina do adesivo, dissolvendo-a e destruindo ambos vestígio e integridade da fita adesiva.

3.2.4.1 Violeta genciana

Em superfícies colantes ou adesivas, o corante violeta genciana (cloreto de hexametil pararosanilina) é muito empregado, uma vez que é de fácil acesso por ser utilizado como antisséptico, anti-helmítico e bactericida. O violeta genciana interage com os compostos secretados pelas glândulas sebáceas presentes nas IDs e pode ser aplicado em solução por meio de imersão ou flutuação da fita adesiva sob a solução reveladora. Posteriormente, a fita adesiva é lavada com água para retirar o excesso do corante e a impressão digital é visualizada em cor roxa escura na fita adesiva. [8]

3.3 NOVAS OPORTUNIDADES PARA REVELADORES DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM FITAS ADESIVAS

A revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas é realizada nas polícias científicas e institutos de perícia, majoritariamente, com o violeta genciana ou

com outros corantes comerciais, estes últimos que são importados e que acarretam em longos períodos de espera para importação e alto custo, o que é, muitas vezes, um impedimento devido ao orçamento da polícia ou perícia que é dependente de repasses do governo.

O violeta genciana, embora apresente resultados razoáveis, produção local e custo acessível, possui algumas limitações como: marcação da impressão digital de forma permanente na luz visível, alterando o vestígio inicial, difícil visualização em fitas adesivas de cor escura e seletividade baixa, o que, algumas vezes, ocasiona na coloração de toda a superfície da fita adesiva.

Com base no *gap* deixado pelos reveladores comerciais para revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas, têm surgido estudos de corantes líquidos com emissão de fluorescência. Alguns desses estudos incluem compostos a base de benzazóis, uma classe de moléculas orgânicas conhecidas por suas propriedades fotofísicas como o fenômeno de ESIPT (troca protônica intramolecular no estado excitado), que ocorre quando as moléculas são excitadas por uma fonte de energia. Os compostos benzazólicos possuem atividades biológicas e sensoriais importantes, já conhecidas na literatura. ^[19]

Este trabalho acompanha a síntese, caracterização e aplicação de corantes benzazólicos fluorescentes por ESIPT na revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas de diversos tipos citada em trabalhos anteriores. ^[20,21]

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses realizadas neste trabalho utilizaram-se de reagentes e solventes comerciais das marcas Sigma-Aldrich e Merck, sem necessidade de purificação adicional. Nas medidas de absorção UV-Visível e emissão de fluorescência foi utilizada água como solvente. Os espectros de absorção UV-Visível foram registrados em um espectrômetro Varian Cary 50 e os de emissão de fluorescência em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500. Os experimentos fotofísicos foram efetuados em uma cubeta de quartzo (com 1 cm de caminho óptico), à temperatura ambiente e com concentrações na faixa de 10^{-6} mol/L. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^1H e ^{13}C foram realizados em DMSO- d_6 (*Cambridge Isotope Laboratories, Inc.*) em um espectrômetro Bruker Avance-400 (com frequência de 400 MHz para a medida do ^1H e 100 MHz para ^{13}C) e no espectrômetro Varian INOVA-300 (com frequência de 300MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C). Os deslocamentos químicos foram expressos em parte por milhão (ppm), tendo-se como padrão interno de referência o tetrametilsilano (TMS) para o ^1H -RMN. As constantes de acoplamento (J) foram medidas em Hertz (Hz) e as multiplicidades de spin expressas em singleto (s), dubleto (d), duplo dubleto (dd), tripleto (t), multipletto (m) e sinal largo (sl). Em um espectrômetro Mattson Galaxy Series 3000 FT-IR foram realizados os espectros de absorção na região do Infravermelho (IV) em KBr.

As imagens dos materiais sob luz visível e ultravioleta (com e sem filtro laranja) foram capturadas utilizando uma câmera digital (Nikon D600, modo macro, 60 mm f/3.2D). Utilizou-se uma lâmpada de luz negra de comprimento de onda 365 nm da marca Golden® (46W, 50/60 Hz) como fonte de excitação para observação da fluorescência dos corantes sintetizados.

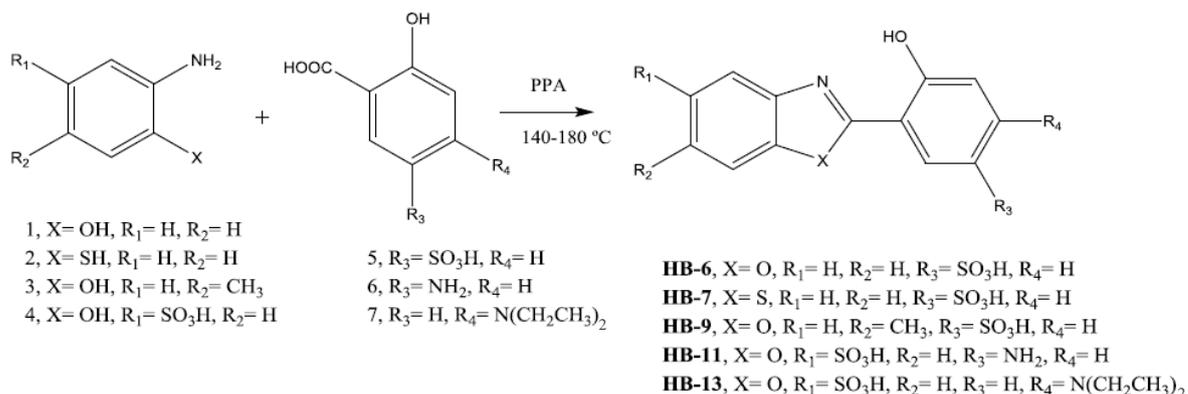
As impressões digitais latentes foram postas em diferentes fitas adesivas da marca 3M: Scotch Tape® transparente, Scotch Tape® de cor castanha, Tactape® preta (fita isolante elétrica) e Duct Tape® de cor prata. Utilizou-se uma lâmpada de luz negra de comprimento de onda 365 nm da marca Golden® (46W, 50/60 Hz) como fonte de excitação (luz ultravioleta) para revelação das impressões digitais fluorescentes nas fitas adesivas. Foi utilizada, em alguns casos, um filtro laranja com

a função de eliminar a fluorescência do fundo. Os registros fotográficos foram realizados com uma câmera digital (Nikon D600, modo macro, 60 mm f/3.2D).

4.2 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS CORANTES HB6 - HB13

A síntese dos derivados benzazólicos fluorescentes foi realizada utilizando o método de Hein^[22], que consiste na condensação de anilinas com derivados orto-hidróxi substituídos de compostos aromáticos contendo grupos carboxílicos, nitrilas ou aldeídos em ácido polifosfórico com temperaturas entre 140 e 180 °C por um período de 5 horas.

Figura 4 – Processo sintético para obtenção dos derivados benzazólicos fluorescentes, HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13



Fonte: BARROS (2015).^[21]

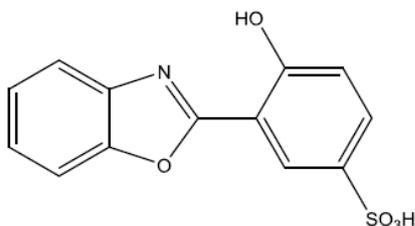
4.2.1 Síntese do corante HB-6

Nome IUPAC: ácido 4-hidróxi- 3-(benzoxazol-2-il)benzenossulfônico

Em um balão de 50 mL foram adicionados 10,01 g de ácido 5-sulfosalicílico **5** (0,0458 mol) e 5,02 g de 2-aminofenol **1** (0,0458 mol) em 10 mL de ácido polifosfórico (PPA) e aqueceu-se a uma temperatura de 170 °C durante 4 horas sob agitação, em um banho magnético. A mistura reacional resultante foi vertida em 200 mL de gelo e o precipitado foi filtrado sob vácuo. O sólido obtido apresentou cor roxa e foi dissolvido em 20 mL de uma solução 10% de carbonato de sódio e ajustou-se o pH até a formação do precipitado, que ocorreu em aproximadamente pH = 7. Filtrou-se o precipitado sob vácuo e lavou-se com água destilada, deixando o mesmo secar a temperatura ambiente e procedeu-se com a recristalização do mesmo em água/acetona. O rendimento bruto apresentado foi de 54% (3,15 g; 0,0245 mol). O

produto apresentou fluorescência azul sob exposição à luz UV 365 nm; Ponto de fusão (mp) > 300 °C; $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, DMSO) δ 8.00 (dd, $J = 7.9, 1.7$ Hz, 1H), 7.87 – 7.78 (m, $J = 9.3, 4.9, 1.8$ Hz, 2H), 7.49 – 7.42 (m, $J = 7.4, 3.7, 1.5$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.02 – 6.95 (m, 1H); IR (KBr): 3500, 3250, 3000, 2325, 1650, 1500, 1250, 1120, 880, 750 cm^{-1} .

Figura 5 – Estrutura química do corante HB-6



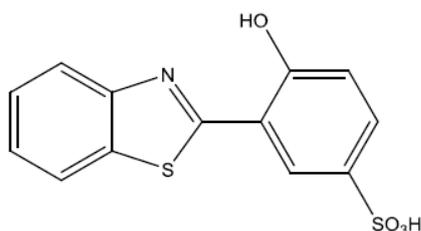
Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

4.2.2 Síntese do corante HB-7

Nome IUPAC: ácido 4-hidróxi-3-(benzotiazol-2-il)benzenossulfônico

Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,74 g de ácido 5-sulfosalicílico **5** (0,0069 mol) e 0,86 g de 2-aminotiofenol **2** (0,0069 mol) em 3 mL de ácido polifosfórico (PPA). A mistura foi aquecida lentamente até 160 °C durante 1h30 sob agitação, em um banho magnético. Neste tempo, formou-se um precipitado verde na mistura reacional. O produto foi vertido sobre 200 mL de gelo e deixado em repouso até formação completa do precipitado. O precipitado apresentou cor amarela e foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada, deixando o mesmo secar à temperatura ambiente seguido de uma recristalização em água/acetona. O rendimento bruto apresentado foi de 71% (1,77 g; 0,0049 mol). O produto apresentou fluorescência verde sob exposição à luz UV 365 nm; Ponto de fusão (mp): 157-160 °C; $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 8.12 (dd, $J = 21.1, 7.9$ Hz, 2H), 7.63 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, 1H), 7.58 – 7.52 (m, $J = 11.2, 4.1$ Hz, 1H), 7.49 – 7.42 (m, 1H), 7.03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H); IR (KBr): 3500, 1625, 1500, 1250, 1040, 750 cm^{-1} .

Figura 6 – Estrutura química do corante HB-7



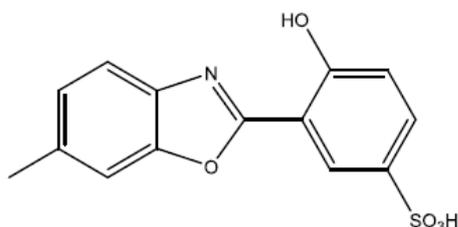
Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

4.2.3 Síntese do corante HB-9

Nome IUPAC: ácido 4-hidróxi-3-(6-metilbenzoxazol-2-il)benzenossulfônico

Em um balão de 100 foram adicionados 2,64 g de ácido 5-sulfosalicílico **5** (0,0104 mol) e 1,28 g de 6-amino-m-cresol **3** (0,0104 mol) em 6 mL de ácido polifosfórico (PPA) e aqueceu-se a mistura a 180 °C durante 4 horas sob agitação, em um banho magnético. Em seguida, a mistura reacional foi vertida em 200 mL de gelo e deixada em repouso até formação completa do precipitado. O precipitado apresentou cor verde acinzentada e foi filtrado sob vácuo e lavado com água destilada, deixando o mesmo secar a temperatura ambiente, seguido de recristalização em água/acetona. O rendimento do produto puro foi de 16% (0,51 g; 0,0017 mol). O produto apresentou fluorescência verde sob exposição à luz UV 365 nm; Ponto de fusão (mp): 136 - 137 °C; ¹H-RMN (300 MHz, DMSO) δ 7.98 (dd, *J* = 7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.64 – 7.61 (m, 1H), 7.55 – 7.46 (m, *J* = 8.4, 7.3, 1.7 Hz, 1H), 7.26 (dd, *J* = 8.8, 0.7 Hz, 1H), 7.14 – 7.02 (m, *J* = 16.9, 8.3, 0.9 Hz, 2H); IR (KBr): 3300, 3000, 2900, 1725, 1500, 1250, 1040, 850, 750 cm⁻¹.

Figura 7 – Estrutura química do corante HB-9



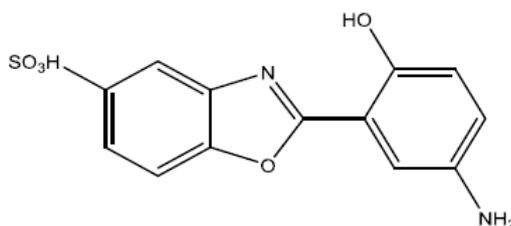
Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

4.2.4 Síntese do corante HB-11

Nome IUPAC: ácido 2-(5-amino-2-hidroxifenil)benzoxazol-5-sulfônico

Em um balão de 100 mL foram adicionados 1,23 g de ácido 5-aminosalicílico **4** (0,0065 mol) e 1 g de ácido 3-amino-4-hidroxibenzenosulfônico **6** (0,0065 mol) em 4 mL de ácido polifosfórico (PPA). A mistura foi aquecida a 150 °C durante 5 horas sob agitação, em um banho magnético. O controle reacional foi feito por meio da CCD extraíndo o produto da mistura reacional, diluindo com acetil acetato e utilizando-se de diclorometano/metanol (1:1) como eluente. À mistura reacional adicionou-se acetona e ajustou-se o pH com carbonato de sódio até formação de um precipitado de cor cinza. O precipitado foi filtrado sob vácuo e lavado com acetona, deixando-o secar à temperatura ambiente, posteriormente recristalizando-o em acetona. O rendimento do produto puro foi de 54% (1,07 g; 0,0035 mol). O produto apresentou fluorescência verde sob exposição à luz UV 365 nm; Ponto de fusão (mp) > 300 °C; ¹H-RMN (300 MHz, DMSO) δ 7.86 (t, *J* = 1.0 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 7.41 (dd, *J* = 8.9, 2.7 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H); IR (KBr): 3400, 3050, 2600, 1625, 1400, 1250, 1100, 1040, 775, 700, 600 cm⁻¹.

Figura 8 – Estrutura química do corante HB-11



Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

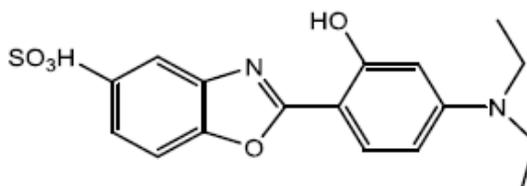
4.2.5 Síntese do corante HB-13

Nome IUPAC: ácido 2-(4-(dietilamino)-2-hidroxifenil)benzoxazol-5-sulfônico

Em um balão de 50 mL foram adicionados 1,2 g de ácido 3-amino-4-hidroxibenzenosulfônico **4** (0,00635 mol) e 1,22 g de 4-(dietilamino)salicilaldeído **7** (0,00635 mol) em 5 mL de ácido polifosfórico (PPA). A mistura reacional foi aquecida a 170 °C durante 6 horas sob agitação, em um banho magnético. Em seguida, adicionou-se uma mistura de dioxano/acetona (1:1) à mistura reacional. O precipitado formado apresentou cor amarela e foi filtrado sob vácuo e deixado secar à temperatura ambiente, seguido de recristalização em uma mistura dioxano/acetona (1:1). O rendimento do produto bruto foi de 65% (1,50 g; 0,0042 mol). O produto apresentou fluorescência laranja sob exposição à luz UV 365 nm; Ponto de fusão (mp): 248 (dec);

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, DMSO) δ 8.67 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.23 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 6.24 (dd, $J = 8.9, 2.4$ Hz, 1H), 5.93 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 3.42 – 3.33 (m, 4H), 2.51 (q, $J = 3.6, 1.8$ Hz, 2H), 2.09 (s, 1H), 1.21 – 1.00 (m, 3H); IR (KBr): 3450, 2900, 1600, 1500, 1350, 1250, 1040, 750 cm^{-1} .

Figura 9 – Estrutura química do corante HB-13



Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

4.3 FORMULAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS CORANTES FLUORESCENTES BENZAZÓLICOS

Preparou-se uma solução-mãe de cada corante com concentração 1% (m/v) em água destilada. A partir da solução-mãe, preparou-se 4 soluções de trabalho diluídas nas concentrações: 0,01%; 0,1%; 0,25% e 0,50% (m/v) em água destilada.

As soluções-mãe foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: pesou-se a quantidade adequada do corante sólido em um frasco, adicionou-se a quantidade de água destilada requerida para a concentração determinada e agitou-se a mistura até que o sólido fosse completamente dissolvido, sendo a mesma aquecida se necessário para dissolução. Em alguns corantes se fez necessário filtração de partículas não dissolvidas antes da utilização da solução. As soluções de trabalho diluídas foram preparadas por simples adição de volume correspondente de água destilada e agitação a fim de obter-se um líquido homogêneo.

4.4 METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO, PROCESSAMENTO E REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM FITAS ADESIVAS

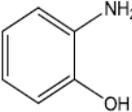
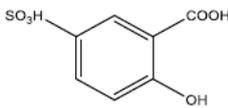
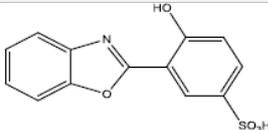
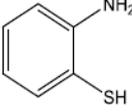
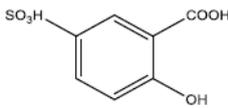
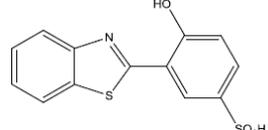
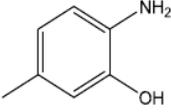
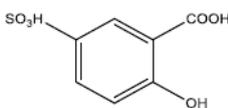
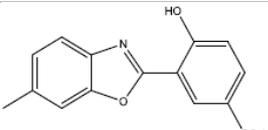
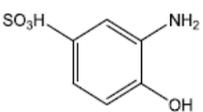
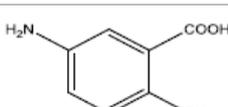
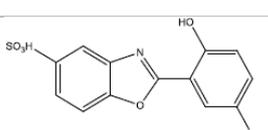
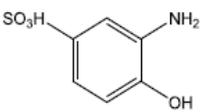
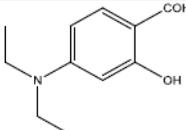
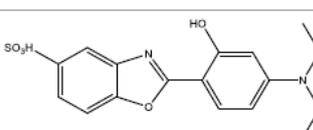
A deposição das impressões digitais nas fitas adesivas, utilização das soluções de corantes e revelação seguiu a seguinte metodologia:

- 1) Deposição da impressão de forma carregada sequencial ou única não carregada na fita adesiva, pressionando-se suavemente a superfície da mesma (na parte adesiva da fita);
- 2) Coloca-se a solução de trabalho diluída em um frasco adequado de modo que a fita adesiva contendo a amostra da ID possa ser completamente submersa durante 30 segundos a 2 minutos;
- 3) Após término do período da fita submersa na solução do corante, seca-se a fita à temperatura ambiente ou cuidadosamente com o auxílio de um secador;
- 4) A fita adesiva já seca é exposta a uma fonte de luz ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm de modo a serem visualizadas as impressões digitais latentes reveladas. Caso não seja possível a visualização, deve-se repetir o procedimento a partir do passo 2;
- 5) Mantendo-se a fonte de luz ultravioleta, pode ser feito o registro fotográfico da impressão digital revelada na fita adesiva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos derivados benzazólicos fluorescentes deste trabalho foi realizada aplicando-se o método de Hein, que consiste na condensação de derivados de anilinas *orto*-substituídas com ácido salicílico substituído.^[22] Os dados relevantes das condições de síntese estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Síntese dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13

Corante	Anilina substituídas	Ácido salicílico substituído	Produto	Tempo (horas) ^a	Rendimento (%) ^b	mp (°C) ^c
HB-6				4	54	>300
HB-7				1,5	71	157-160
HB-9				4	16	136-137
HB-11				5	54	>300
HB-13				6	65	248

Condições reacionais: reação na presença de ácido polifosfórico, ^a tempo de reação, ^b rendimento do produto isolado, ^c todos os produtos são sólidos.

Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS CORANTES

5.1.1 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho investigam a presença de vibrações de ligações específicas das moléculas, sendo possível a identificação de

certos grupos funcionais da molécula. A Tabela 3 mostra os dados relevantes de frequências observadas para os principais grupos funcionais encontrados nos derivados benzazólicos sintetizados.

Tabela 3 – Dados de frequências observadas para os derivados benzazólicos sintetizados

Corante	OH, OH*, NH (cm-1)	C=C (cm-1)	C-N (cm-1)	C-O-C (cm-1)	S=O (cm-1)
HB-6	3000-3500	1650	-	1250	1040
HB-7	3500	1625	1300	1250	1040
HB-9	3330, 3000	1550	1300	1250	1040
HB-11	3400	1625	1300	1250	1040
HB-13	3400	1600	1350	1250	1040

* OH proveniente do grupo sulfônico.

Fonte: Adaptado de BARROS (2015).^[21]

Os espectros dos derivados benzazólicos estão dispostos no Anexo A nas Figuras 28-31. As regiões abaixo de 1750 cm^{-1} mostram picos afilados, que são característicos de moléculas insaturadas.

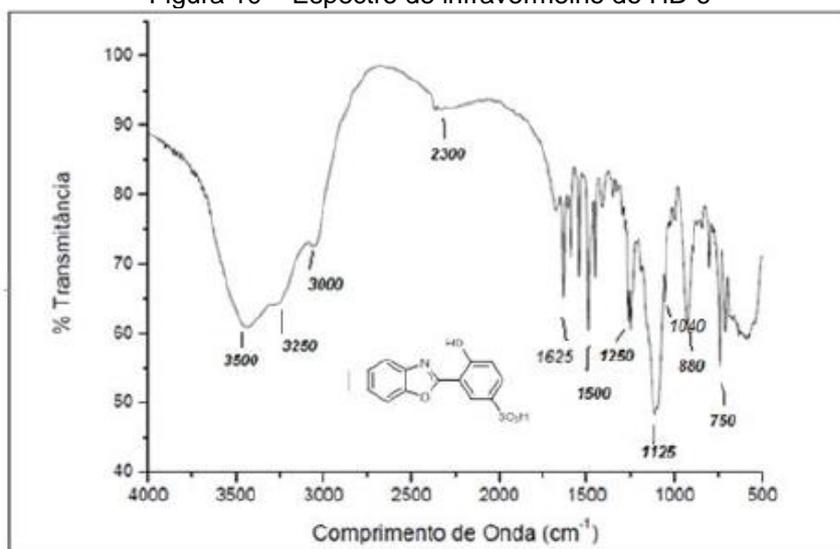
Tomando como exemplo o composto HB-6 (Figura 10), verifica-se uma banda na região em torno de 3000 cm^{-1} que é característica do estiramento O-H de moléculas que apresentam ligações intramoleculares, como é o caso dos derivados benzazólicos que permitem o mecanismo ESIPT. Em moléculas sem esse tipo de ligação, a banda correspondente ao estiramento O-H é visualizada em frequências maiores como $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$. A presença de um grupo hidroxilo do agrupamento sulfônico faz com que o perfil da banda observada seja largo, banda essa que também abrange os sinais referentes ao estiramento da ligação C-H simétrico de carbonos sp^2 .

O estiramento das ligações C=C do anél aromático são visualizadas em $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$. Estas aparecem em frequências inferiores às frequências normais, quando a conjugação é aumentada.

A vibração da ligação S=O do grupo sulfônico aparece numa frequência de 1040 cm^{-1} em todos os espectros.

É possível observar, na região entre $2000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, as bandas harmônicas dos aromáticos, sendo as mesmas confirmadas pelos sinais na região entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

Figura 10 – Espectro de infravermelho do HB-6



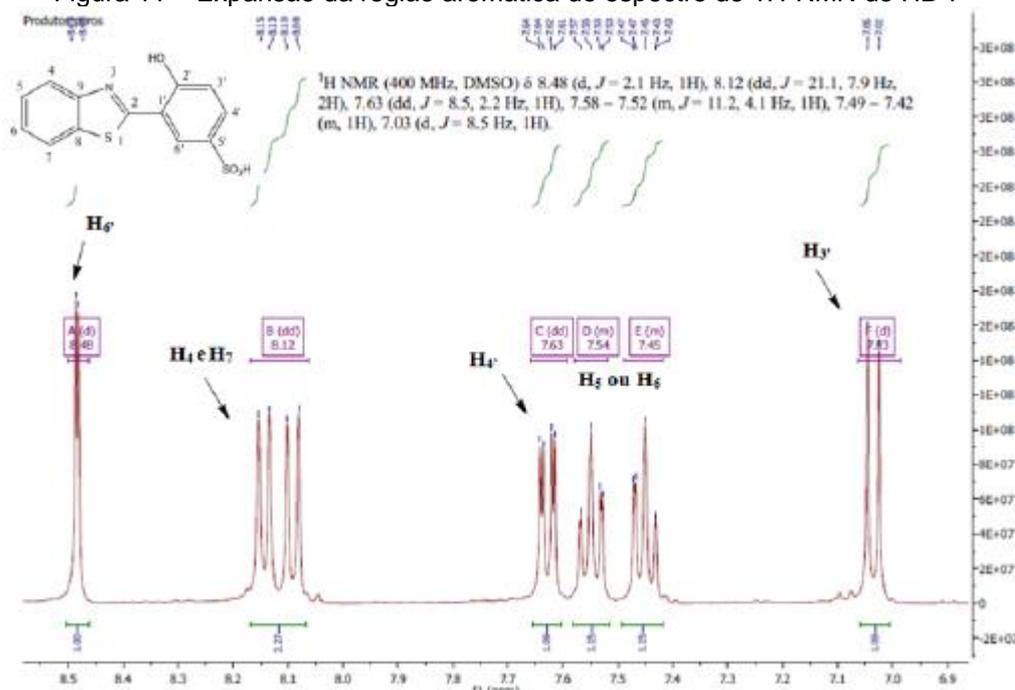
Fonte: BARROS (2015).^[21]

5.1.2 Caracterização por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Para os derivados HB-6 e HB-7, os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos são semelhantes. Ambos apresentam o sistema ABCD, que corresponde aos hidrogênios H₄, H₅, H₆ e H₇, e o sistema ABX que corresponde aos hidrogênios H_{3'}, H_{4'} e H_{6'}. Tomando-se o HB-7 como exemplo (Figura 11), é possível observar claramente os sistemas ABCD e ABX.

Para os seis produtos sintetizados (os espectros de ¹H-RMN de todos os corantes estão dispostos no Anexo B) não foi possível observar o singlete correspondente ao hidrogênio da hidroxila fenólica devido, provavelmente, a uma troca do próton com o solvente utilizado.

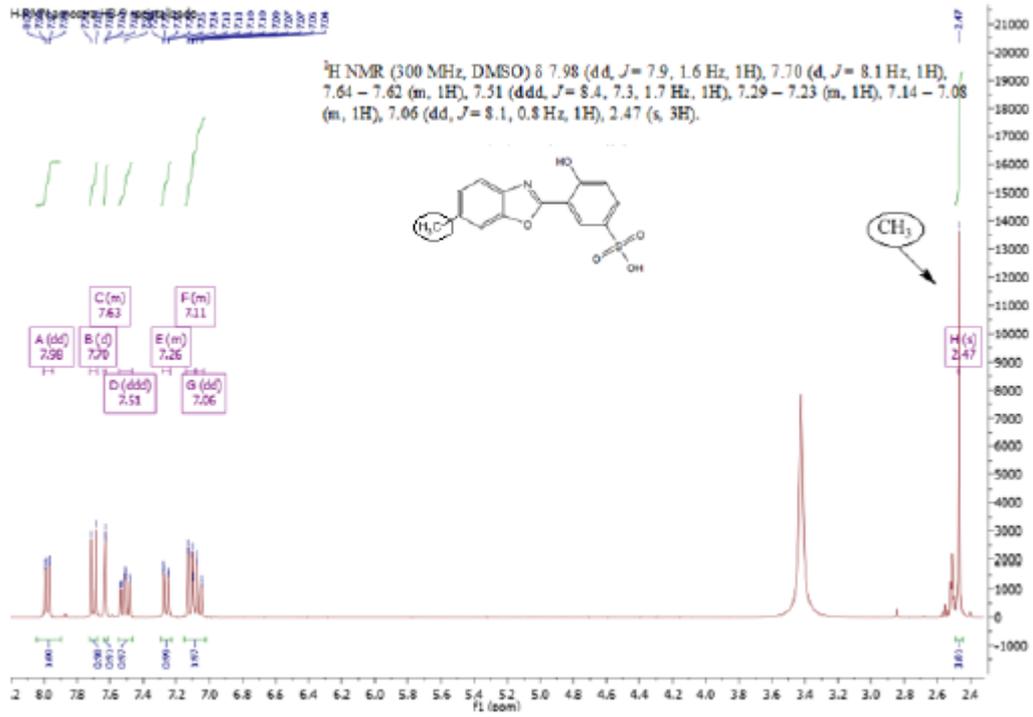
Figura 11 – Expansão da região aromática do espectro de 1H-RMN do HB-7



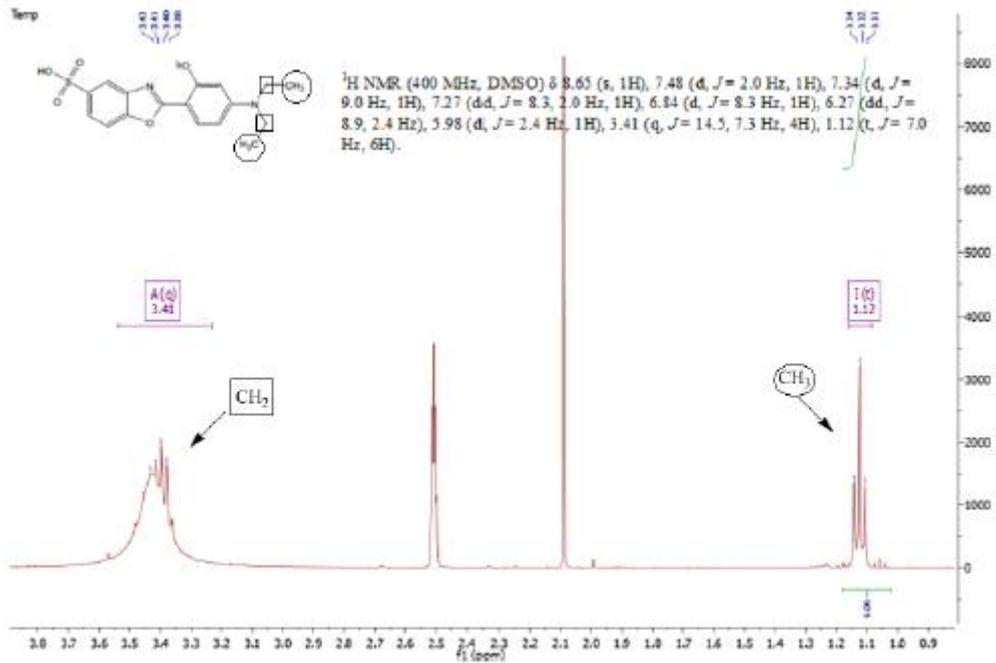
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Os sinais referentes aos hidrogênios H₄ e H₇ aparecem próximos em 8,12 ppm como dois dubletes devido ao acoplamento com os hidrogênios H₅ e H₆, respectivamente. Os sinais referentes aos hidrogênios H₅ e H₆ aparecem mais afastados em uma zona mais blindada entre 7,54-7,45 ppm como multipletos. Em 8,48 ppm pode ser visualizado o dubleto correspondente ao hidrogênio H_{6'} com uma constante de acoplamento *meta* de 2,1 Hz devido ao acoplamento com o hidrogênio H_{4'}. O hidrogênio H_{4'} aparece como um duplo dubleto devido ao acoplamento com o hidrogênio H_{6'} com uma constante de acoplamento *meta* de 2,2 Hz e com o hidrogênio H_{3'} com *J orto* de 8,5 Hz. O hidrogênio H_{3'} sai como um dubleto com uma constante de deslocamento grande devido ao acoplamento *orto* de 8,5 Hz com o hidrogênio H_{4'}. A integração dos sinais coincide com o número de hidrogênios aromáticos da molécula, como era esperado.

Nos espectros de ¹H-RMN dos compostos HB-9 e HB-13, após os sinais correspondentes ao sistema ABX dos hidrogênios aromáticos, observa-se os sinais dos hidrogênios alifáticos ligados aos anéis aromáticos. No espectro do composto HB-9 é visualizado um singlete a 2,5 ppm referente ao hidrogênio do grupo metila ligado ao anel aromático. No espectro do composto HB-13, são visualizados os sinais referentes aos hidrogênios dos carbonos primários e secundários dos grupos etilas a 1,5 ppm (triplete) e 2,5 ppm (quadrupeto), respectivamente.

Figura 12 – Espectro de ^1H -RMN do HB-9

Fonte: BARROS (2015).^[21]

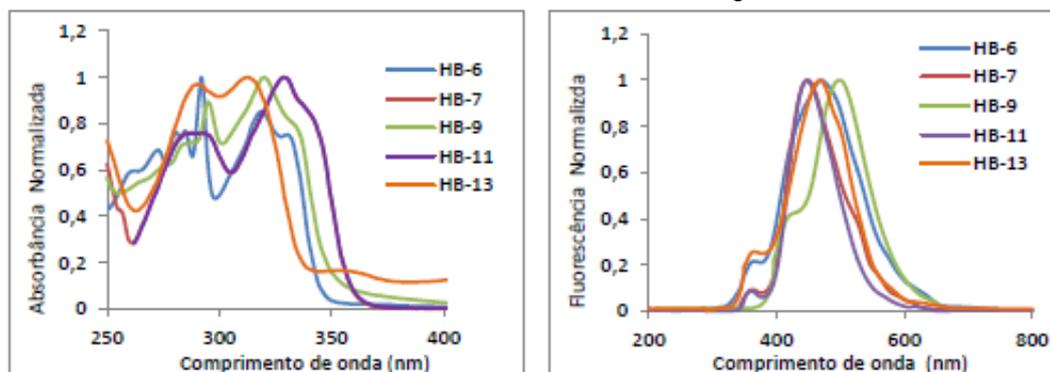
Figura 13 – Expansão da região alifática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-13

Fonte: BARROS (2015).^[21]

5.1.3 Caracterização por absorção UV-visível e emissão de fluorescência

Os espectros de absorção UV-Visível e de emissão dos derivados HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 foram realizados em água e estão representados na Figura 14. Na Tabela 4, estão sumarizados os dados relevantes desta caracterização.

Figura 14 – Espectros normalizados de absorção e de fluorescência dos compostos HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em água



Fonte: BARROS (2015).^[21]

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando o comprimento de onda do máximo de absorção para excitação. Os compostos que exibem ESIPT, como é o caso dos derivados sintetizados, podem apresentar dupla emissão de fluorescência dependendo do solvente, uma vez que o mecanismo de ESIPT é bastante dependente da polaridade do solvente.^[23] A dupla emissão apresenta, normalmente, uma banda de maior comprimento de onda atribuída à emissão por parte da forma *cis*-ceto excitada (K^* - banda ESIPT) resultante da transferência protônica intramolecular da forma *cis*-enol no estado excitado (E^*). Uma banda mais deslocada para o azul é apresentada devido à emissão por parte da forma *cis*-enol excitada (E^* - banda normal) ou de outras formas conformacionais que são estabilizadas em solução.

O derivado **HB-6** apresenta, em água, uma banda principal a 470 nm atribuída à forma ceto (banda ESIPT) com maior intensidade e uma banda adicional (banda normal) de menor intensidade, atribuída à forma enol, mais deslocada para o azul, localizada a 365 nm.

O derivado **HB-7** apresenta comportamento fotofísico parecido com o HB-6 em água.

O derivado **HB-9**, em água, apresenta a banda principal (a mais intensa) atribuída à banda ESIPT a 499 nm e a banda mais deslocada para a azul (menos intensa) atribuída à banda normal a 423 nm.

O derivado **HB-11** apresenta em água a banda de maior intensidade atribuída à banda ESIPT a 447 nm e a banda normal, mais deslocada para o azul, a 360 nm.

O derivado **HB-13** apresenta a banda ESIPT a 468 nm e a banda normal a 365 nm em água.

Estes comportamentos fotofísicos confirmam o equilíbrio tautomérico em solução no estado excitado. [23]

Os deslocamentos de Stokes para os derivados benzazólicos sintetizados estão na faixa de 31-103 nm e 118-179 nm para a forma enol e ceto, respectivamente (Tabela 4). Estes valores estão de acordo com os compostos que permitem o mecanismo de ESIPT.

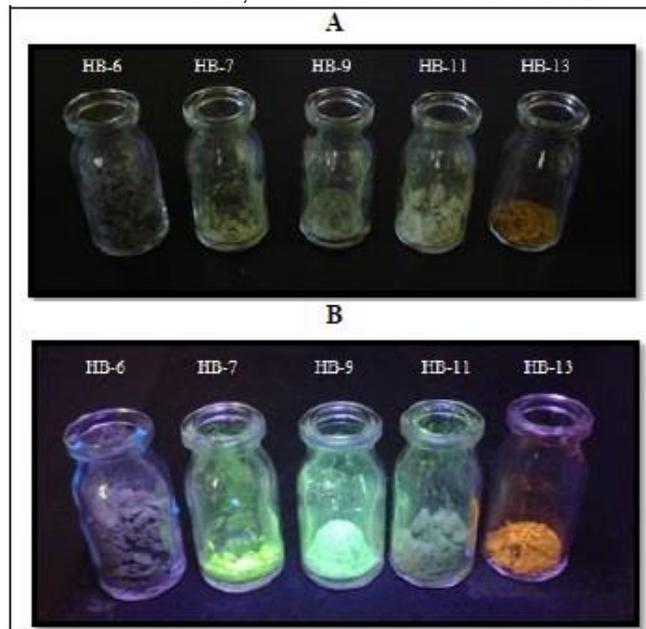
Tabela 4 – Dados do espectro de absorção UV-Visível e de emissão de fluorescência dos derivados benzazólicos HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em água

Corante	Absorção UV-Visível		Fluorescência			
			Forma enol		Forma ceto	
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\times 10^6$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
HB-6	292	0.359	365	48	470	153
HB-7	329	0.587	369	40	449	120
HB-9	320	0.359	423	103	499	179
HB-11	329	0.381	360	31	447	118
HB-13	313	0.402	365	52	468	155

Fonte: Adaptado de BARROS (2015).[21]

Na Figura 15 a seguir estão representadas as imagens dos compostos sintetizados no estado sólido sob luz visível (A) e sob luz ultravioleta de 365 nm (B), onde é possível observar uma intensa emissão de fluorescência, principalmente dos compostos HB-7, HB-9 e HB-13.

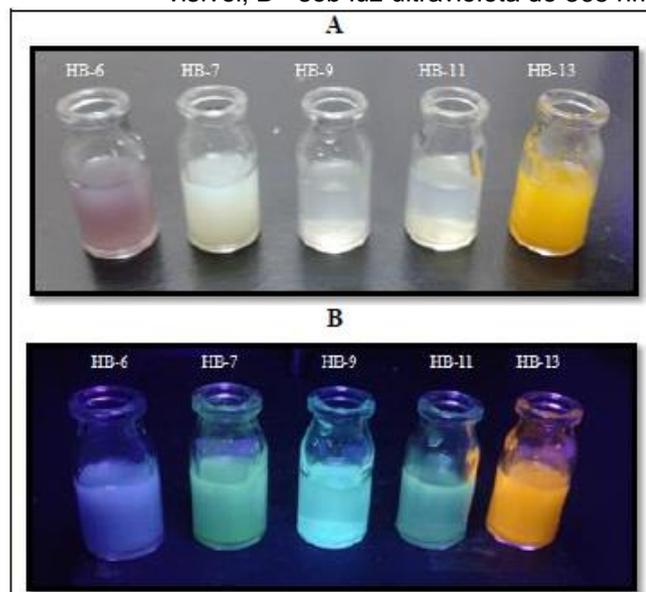
Figura 15 – Imagens dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 no estado sólido. A - sob luz visível; B - sob luz ultravioleta de 365 nm



Fonte: BARROS (2015).^[21]

Na Figura 16, estão representadas as imagens dos compostos sintetizados em solução aquosa sob luz visível (A) e sob luz ultravioleta de 365 nm (B), onde pode se observar uma intensa emissão de fluorescência em quase toda a faixa do espectro visível (azul – laranja).

Figura 16 – Imagens dos corantes HB-6, HB-7, HB-9, HB-11 e HB-13 em solução aquosa. A - sob luz visível; B - sob luz ultravioleta de 365 nm



Fonte: BARROS (2015).^[21]

5.2 IMPRESSÕES DIGITAIS

5.2.1 Amostras de impressões digitais latentes

A partir de doadores do sexo masculino e feminino, foi possível obter as amostras de impressões digitais (IDs), que foram depositadas nas fitas adesivas de duas formas: (I) carregada sequencial e (II) única não carregada. A primeira, qual seja, carregada sequencial, consiste em tocar em uma parte oleosa do rosto e, em seguida, depositar cinco amostras da papila dos dedos “carregada” de forma sequencial. Já a forma única não carregada consiste em depositar a amostra da impressão digital de uma única vez, sem que seja preciso esfregar o dedo na parte oleosa do rosto. Quando obtidas as amostras de impressões digitais, essas foram tratadas com os corantes sintetizados, ocasião na qual as imagens foram obtidas a partir de uma câmera EOS 1100D (abertura 3 e velocidade ISO-1200).

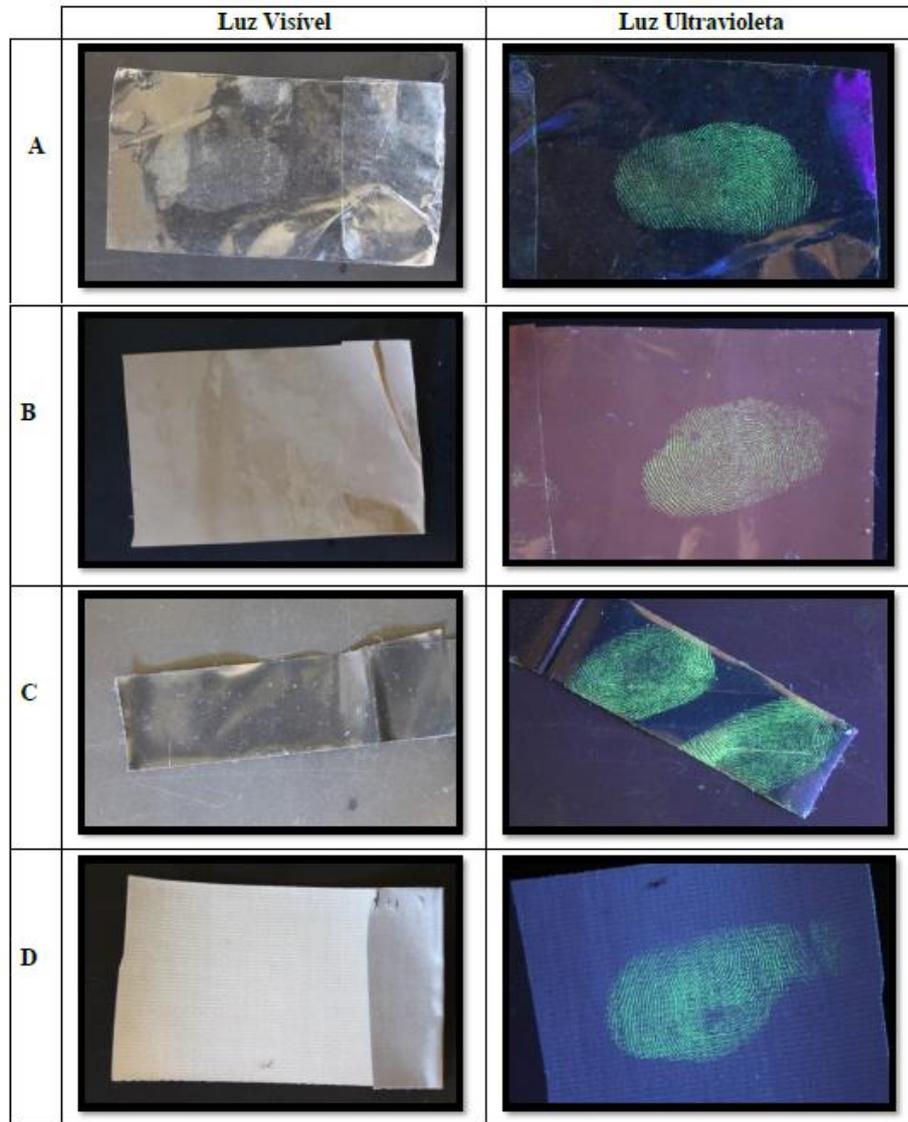
A fim de se verificar o potencial de revelação de impressões digitais em fitas adesivas utilizando os corantes benzazólicos sintetizados, foram testados 4 tipos diferentes de fitas da marca 3M:

- 1) Fita adesiva transparente - *Scotch Tape*®;
- 2) Fita adesiva castanha - *Scotch Tape*®;
- 3) Fita adesiva preta isolante elétrica – *Tactape*®;
- 4) Fita adesiva prateada – *Duct Tape*®.

5.2.2 Amostras de impressões digitais latentes

A revelação de impressões digitais latentes utilizando-se do corante HB-7 é ilustrada na Figura 17, onde compara-se a visualização na luz visível e na luz ultravioleta. Observa-se na luz visível que, apenas na fita transparente, é possível identificar a ID marcada, contudo, com poucos detalhes. Entretanto, na luz ultravioleta, as IDs são muito bem identificadas devido à fluorescência proporcionada pela estrutura química do corante benzazólico. Isto pressupõe uma característica importante para aplicações criminalísticas e periciais, nas quais, na luz visível, a evidência ou documento se mantém íntegro, sem obstruir a visualização ou sem o corante colorir o substrato.

Figura 17 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7, sob luz visível e sob luz ultravioleta - 365 nm.



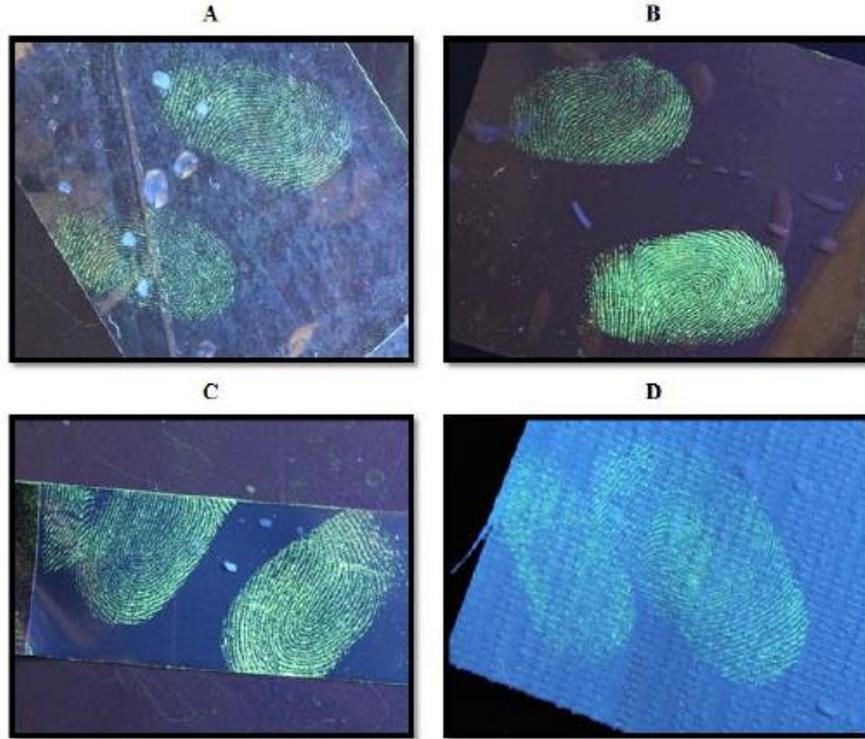
A - fita adesiva transparente (3M - Scotch tape®); B - fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®); C - fita preta isolante elétrica (3M - Tectape®); D - fita adesiva prateada (3M - Duct tape®).
 Fonte: BARROS (2015).^[21]

Outro ponto importante é que o corante reagiu, seletivamente, apenas com a ID e não com toda a superfície da fita adesiva. Em muitos reveladores de impressões digitais latentes comercialmente utilizados esta é uma limitação, na qual o revelador reage com a superfície inteira da fita, impedindo a visualização da impressão digital latente.

Nas Figuras 18, 19 e 20 é possível visualizar a eficácia na revelação das IDs sob luz ultravioleta utilizando os corantes HB-7, HB-9 e HB-11, respectivamente. Pode se observar que mesmo nas fitas de cor escura, o potencial de revelação permanece

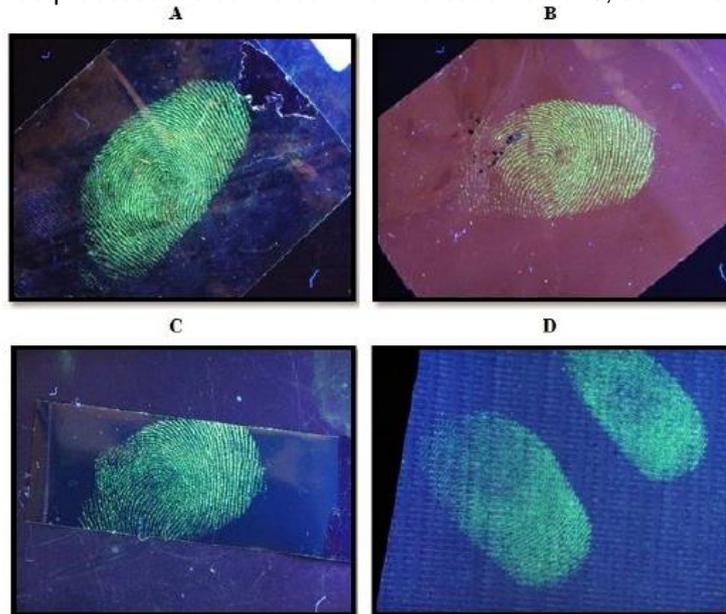
inalterado, quando comparado com as outras fitas, e esta também é uma limitação dos reveladores de IDs comercialmente disponíveis, os quais não conseguem revelar, eficientemente, neste tipo de superfície escura.

Figura 18 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7, sob luz ultravioleta - 365 nm



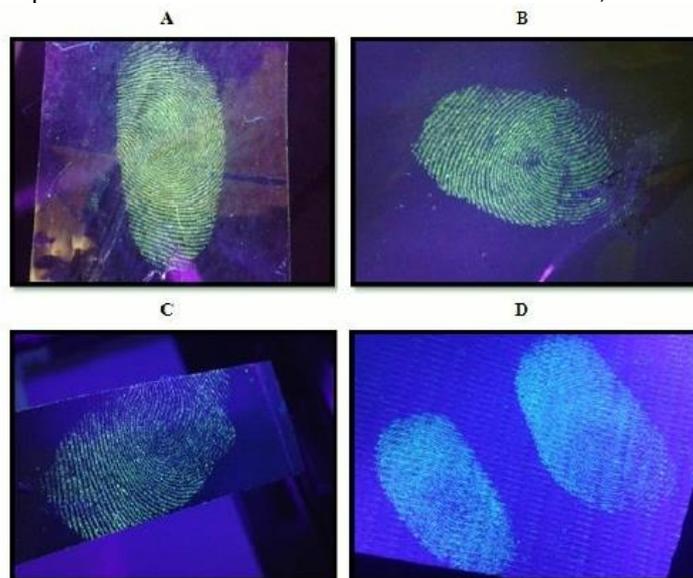
A - fita adesiva transparente (3M - Scotch tape®); B - fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®); C - fita preta isolante elétrica (3M - Tectape®); D - fita adesiva prateada (3M - Duct tape®).
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 19 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-9, sob luz ultravioleta - 365 nm



A - fita adesiva transparente (3M - Scotch tape®); B - fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®); C - fita preta isolante elétrica (3M - Tectape®); D - fita adesiva prateada (3M - Duct tape®).
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 20 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-11, sob luz ultravioleta - 365 nm

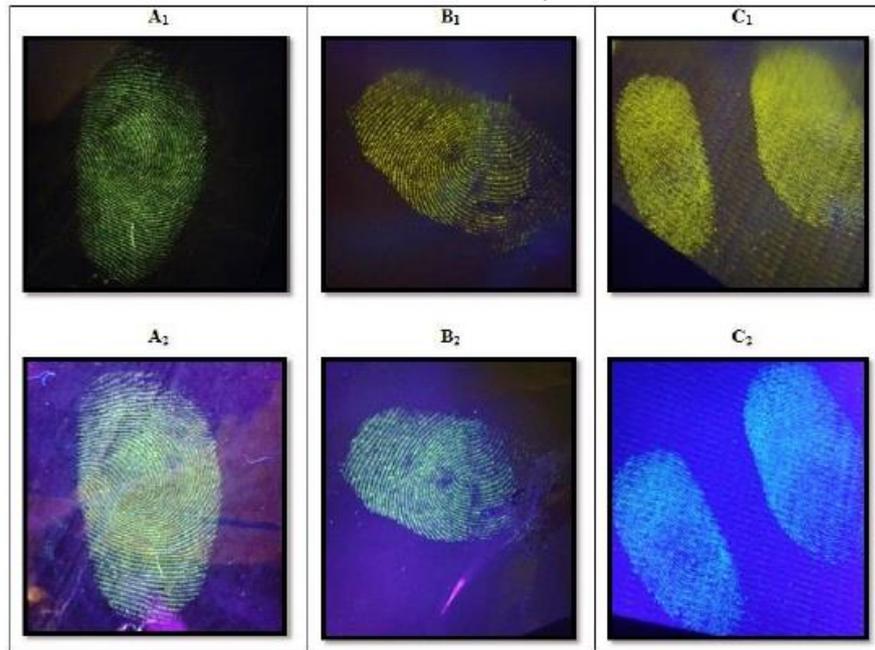


A - fita adesiva transparente (3M - Scotch tape®); B - fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®); C - fita preta isolante elétrica (3M - Tectape®); D - fita adesiva prateada (3M - Duct tape®).
Fonte: BARROS (2015).^[21]

A utilização de um filtro adequado pode eliminar a fluorescência de fundo da fita adesiva, possibilitando a visualização apenas da fluorescência emitida pelo corante revelando a impressão digital latente, de modo a obter-se uma imagem com detalhes mais nítidos e sem o “ruído” de fundo causado pela fluorescência do material

do entorno. A imagem a seguir da Figura 21 ilustra a visualização das IDs reveladas sob luz ultravioleta na presença e na ausência do filtro de cor laranja. É possível notar que a presença do filtro resulta em maior nitidez principalmente para a revelação de ID na fita prateada, que apresenta uma característica de autofluorescência.

Figura 21 – Imagens de impressões digitais latentes reveladas com o corante HB-11 com e sem filtro laranja



Fita adesiva transparente (3M Scotch tape®) - A1 (usando filtro - cor laranja) e A2 (ausência de filtro);

Fita adesiva castanha (3M Scotch tape®) - B1 (usando filtro - cor laranja) e B2 (ausência de filtro);

Fita adesiva prateada (3M Duct tape®) - C1 (usando filtro - cor laranja) e C2 (ausência de filtro).

Fonte: BARROS (2015).^[21]

Os corantes sintetizados apresentaram ótima performance nas fitas adesivas, desde as transparentes até as fitas escuras, sendo de simples aplicação e de fácil e nítida revelação da impressão digital latente. Os corantes são bem solúveis em água, não necessitando de solubilidade em solventes orgânicos, uma vez que estes últimos podem reagir com a resina da parte adesiva da fita removendo-a e, com isso, podendo não manter a integridade do vestígio pericial (impressão digital latente). Além disso, a visualização das IDs reveladas é simples e não destrutiva: basta iluminar a fita adesiva com uma luz ultravioleta (luz negra, por exemplo) com comprimento de onda longo e fazer o registro fotográfico necessário.

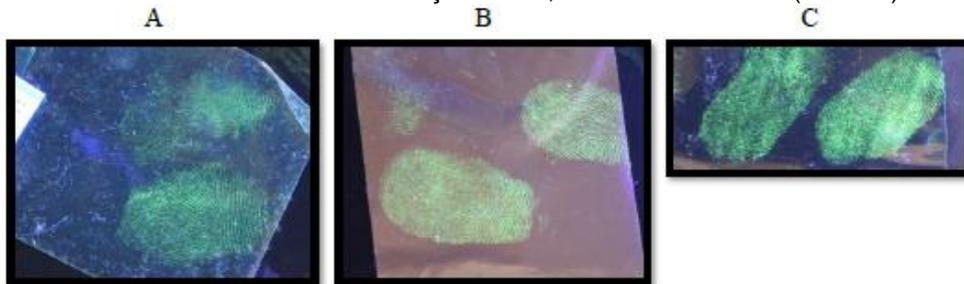
O tempo de aplicação (no qual a fita adesiva fica mergulhada na solução do corante) não se mostrou um fator impactante no resultado da revelação, sendo 30 segundos o suficiente para a maioria das revelações, resultado que não era,

significativamente, alterado quando o tempo de aplicação foi aumentado para 5 minutos, por exemplo.

Mesmo após 1 ano da aplicação inicial dos corantes e revelação das amostras de IDs em diferentes fitas adesivas, as amostras permaneceram inalteradas, mostrando a mesma fluorescência e nitidez inicial das impressões digitais latentes. Isto mostra o potencial destes corantes nas investigações forenses e periciais.

A imagem da Figura 22 ilustra as fitas adesivas reveladas com o corante HB-7 sendo visualizadas novamente, após 1 ano, sob luz ultravioleta com comprimento de onda de 365 nm.

Figura 22 – Imagens de revelação de impressões digitais latentes em diferentes tipos de fitas adesivas processadas com o corante fluorescente HB-7 após 1 ano da aplicação do corante e revelação inicial, sob luz ultravioleta (365 nm)

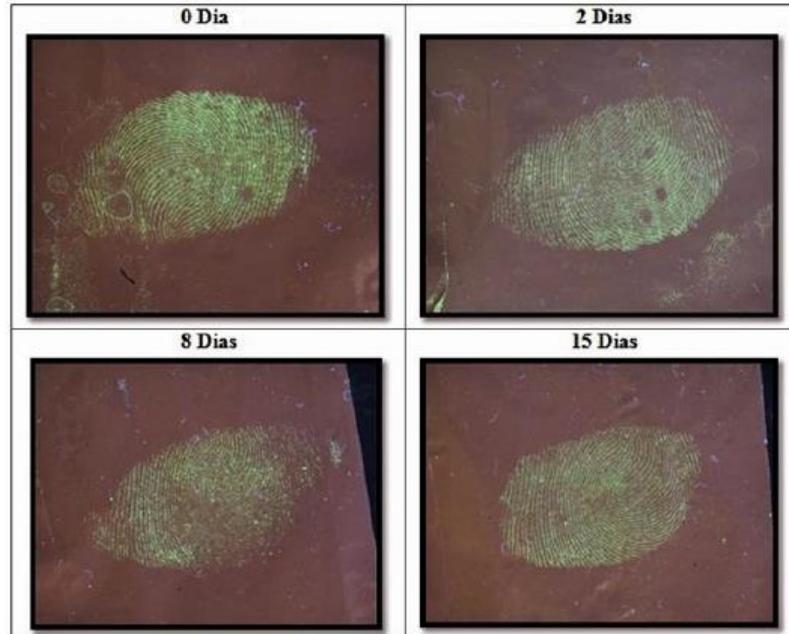


A - fita adesiva transparente (3M - Scotch tape®); B - fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®); C - fita preta isolante elétrica (3M - Tectape®).

Fonte: BARROS (2015).^[21]

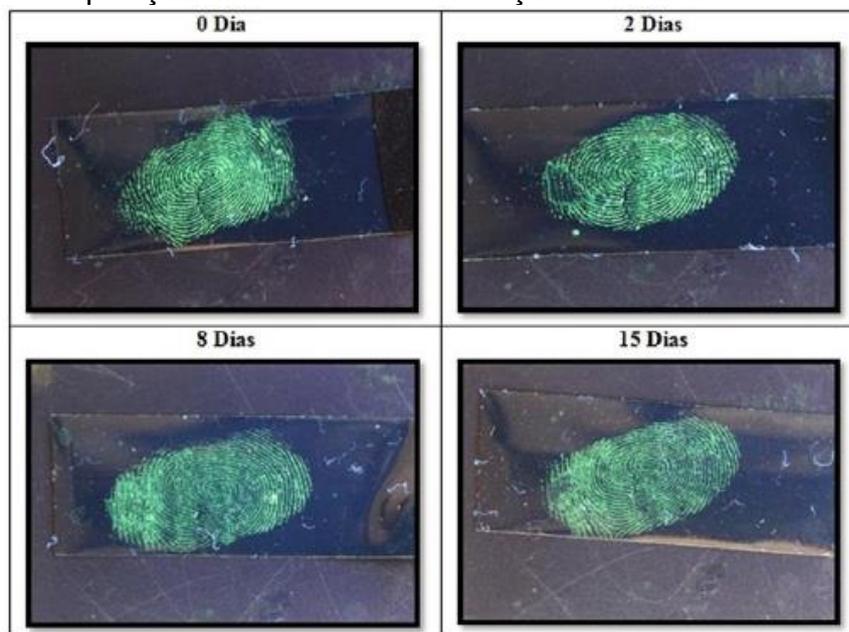
Foi verificada também, a efetividade da aplicação dos corantes de acordo com o envelhecimento das amostras de impressões digitais antes da revelação. As Figuras 23 e 24 ilustram, respectivamente, o envelhecimento das IDs nas fitas castanha e preta (isolante elétrica) quando reveladas em 0 dia (ou seja, revelada logo após a deposição da ID), 2 dias, 8 dias e 15 dias a partir do momento da deposição da impressão digital na fita adesiva. Pode-se notar que o corante apresentou bons resultados de revelação mesmo depois de 15 dias da deposição da ID, o que é uma característica importante no campo da investigação forense, uma vez que, na maioria dos casos, a revelação das impressões digitais não é feita logo após a deposição do vestígio e sim após alguns dias ou certo período de tempo, de acordo com o curso da investigação pericial, tornando-o adequado para este tipo de aplicação.

Figura 23 - Imagens da revelação de impressões digitais latentes com o corante HB-7 em fita adesiva castanha (3M - Scotch tape®) com diferença de 0, 2, 8 e 15 dias entre a deposição das mesmas e revelação sob luz ultravioleta - 365 nm



Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 24 - Imagens da revelação de impressões digitais latentes com o corante HB-7 em fita preta isolante elétrica (3M - Scotch tape®) com diferença de 0, 2, 8 e 15 dias entre a deposição das mesmas e revelação sob luz ultravioleta - 365 nm



Fonte: BARROS (2015).^[21]

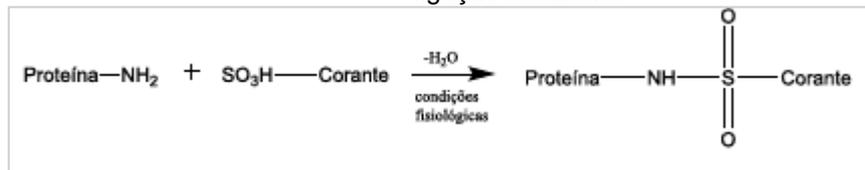
Os corantes sintetizados apresentam bons resultados na revelação de impressões digitais mesmo em concentrações bem baixas (na faixa de 10^{-4} mol/L), sendo possível, até mesmo, reutilização da solução do corante utilizada em revelações anteriores. Isto, aliado ao fato de o solvente nestes corantes ser a água,

possibilita que estes produtos possam ser relacionados à fatores ecológicos da química verde, na qual se preza pela reutilização, reaproveitamento e diminuição dos impactos da indústria química, e seus produtos, no meio ambiente, proporcionando uma visão de sustentabilidade para com a sociedade e a natureza.

A solubilidade dos derivados benzazólicos sintetizados se deve à presença dos grupos sulfônicos, sendo que a forte interação dos corantes com as proteínas e/ou aminoácidos presentes nas impressões digitais é atribuída a estes grupos. [24,25,26] Por este motivo, os corantes sintetizados fazem seletivamente a revelação apenas da impressão digital depositada, e não da superfície toda da fita adesiva.

A interação do grupo sulfônico com as proteínas tem propostas por três grupos de pesquisadores diferentes, de forma a explicar-se este fenômeno. Tsopelas e Sutton [24] propuseram que ocorre uma reação química do grupo sulfônico com o grupo amina livre das proteínas, esses grupos sendo lisinas, argininas ou grupos hidroxilas dos aminoácidos. A reação proposta, ilustrada na Figura 25, ocasiona na perda de água quando o grupo sulfônico reage com a amina livre das proteínas, formando a sulfonamida, ou quando reagindo com o grupo hidroxila, formando éster.

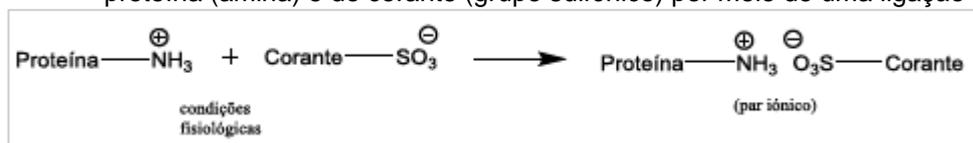
Figura 25 - Proposta de Tsopelas e Sutton [24] de reação entre o grupo amina da proteína e o grupo sulfônico do corante para formação do complexo proteína-corante por meio de uma ligação covalente



Fonte: BARROS (2015).^[21]

Wilbur [25], por sua vez, propôs que a reação se daria por ligação iônica, já que nas condições fisiológicas os componentes da reação estariam na forma de íons, e não covalente como proposto pelo grupo anterior, sendo esta reação ilustrada na Figura 26.

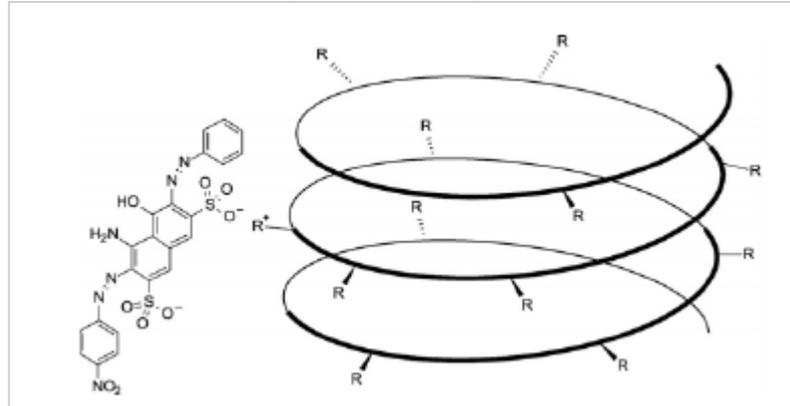
Figura 26 - Proposta de Wilbur [25] para formação de um par iônico a partir da reação dos íons da proteína (amina) e do corante (grupo sulfônico) por meio de uma ligação iônica



Fonte: BARROS (2015).^[21]

Para Bossers [26], a interação iônica ocorreria entre o grupo sulfônico ionizado do corante com a proteína, interação ilustrada na Figura 27.

Figura 27 - Proposta de Bossers [26] para interação entre amido black e uma proteína



A estrutura em hélice representa a proteína em uma configuração provável com grupos (R) laterais, que podem ser catiônicos em algumas proteínas (R+), atraindo grupos sulfônicos ionizados.

Fonte: BARROS (2015).^[21]

Como discutido anteriormente, os corantes benzazólicos sintetizados mostraram-se altamente eficientes para a revelação de impressões digitais latentes, mantendo-se bem seletivos, com exceção dos corantes HB-6 e HB-13.

Pressupõe-se que a ineficácia do corante HB-6 na revelação das impressões digitais latentes deu-se devido ao tratamento prévio do corante com carbonato de sódio, que foi usado para precipitar o produto. Este tratamento teria ocasionado na interação iônica do grupo sulfônico negativamente carregado com o átomo de sódio positivamente carregado (Na^+), esta interação iônica seria mais forte do que se o grupo sulfônico estivesse ligado ionicamente na proteína, e por este motivo o corante não teria interagido, ou interagido muito fracamente, com as proteínas presentes na impressão digital depositada, não revelando adequadamente a ID.

O corante HB-13 também não se mostrou eficiente na revelação de impressões digitais latentes. Pressupõe-se que o motivo disto seja a presença do grupo substituinte dietilamina na posição *para* do anel benzênico onde seria possível a conjugação de elétrons π de modo a proporcionar uma ressonância que pode colocar uma carga negativa dentro do anel benzênico, próximo ao carbono ligado ao grupo sulfônico, não permitindo que este último adquira carga negativa para interagir ionicamente com a proteína.

5.3 IMPACTOS E DIFERENÇAS COM A TECNOLOGIA ATUALMENTE DISPONÍVEIS

Os corantes sintetizados têm vantagens importantes quando comparados aos reveladores comercialmente disponíveis. A seguir estão citadas alguns dessas características sobressalentes dos corantes sintetizados, de modo a avaliar-se os impactos que estes podem ter, positivamente, sobre a tecnologia atualmente disponível e utilizada:

- Os corantes sendo solúveis em água não necessitam de solventes orgânicos, o que impossibilitaria a revelação de impressões digitais nas fitas adesivas, uma vez que o solvente orgânico pode interagir com a resina da camada adesiva, não mantendo a integridade física do vestígio;
- Os corantes são muito eficientes na revelação de impressões digitais latentes mesmo em fitas adesivas escuras, o que é uma limitação para corantes reveladores como o violeta genciana que nas mesmas é de difícil visualização;
- Os corantes são transparentes em solução na luz visível, o que faz com que mesmo após contato com a fita adesiva, esta permaneça idêntica ao seu estado original, sem colori-la, mantendo a integridade e visualização do vestígio (como é esperado no caso de documentos, por exemplo, no qual são reveladas as impressões digitais latentes). Esta é uma limitação importante com alguns reveladores comerciais, que acabam por colorir a superfície da fita adesiva completamente ou colorindo a impressão digital de forma permanente na luz visível;
- Aliado ao ponto anterior, os corantes são altamente seletivos, interagindo somente com a impressão digital depositada, e não com a superfície adesiva. Alguns reveladores comerciais, embora interajam com a impressão digital depositada, acabam por interagir também, mais fracamente, com o restante da superfície, colorindo-a também, permanecendo então uma espécie de “ruído” de fundo, que pode tornar a identificação da impressão digital mais difícil;
- A baixa concentração da solução de corante utilizada (na faixa de 10^{-4} mol/L) e possibilidade de reutilização da solução anteriormente aplicada permite que o corante seja aliado à uma característica ecológica e de menores impactos ambientais contidos no conceito de Química Verde. Além disso,

proporcionando menor custo, uma vez que são utilizadas concentrações baixas nas soluções e que as mesmas podem ser reutilizadas.

5.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS E COMPARAÇÃO COM CORANTES COMERCIAIS PARA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

A avaliação de custos para a síntese dos corantes pode ser feita de modo a ser estimado o investimento inicial para obtenção e início da comercialização dos mesmos. O levantamento inicial dos custos se dá com relação aos custos para síntese laboratorial que serão descritos nesta seção do trabalho. Posteriormente, calcularam-se os custos para implementação de uma empresa fabricante de tais corantes com o auxílio das facilidades incubadoras da UFRGS.

Para fins de comparação, calculou-se o custo de compra para o violeta genciana e para o kit de revelação de impressões digitais do lado adesivo de fitas adesivas da Sirchie® ASP 150. Estimou-se o retorno do investimento com base nos custos de venda e nos custos de operação e implementação, que serão descritos nas próximas subseções.

5.4.1 Investimento inicial para síntese

Tomando como exemplo o corante HB-7, que apresentou ótima performance na revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas diversas, o custo pode ser dado pelos reagentes utilizados na síntese, produtos utilizados na purificação, solvente (água) no preparo da solução, custo de vidrarias e equipamentos e pelo gasto energético dos equipamentos utilizados em todo o processo produtivo.

A seguir são divididos os custos em equipamentos e vidrarias (que seriam o investimento inicial) e os custos em material para produção do corante benzazólico, de acordo com a quantidade obtida neste trabalho e comparativamente à quantidade de 5 g para obter-se 10 frascos de uma solução de 100 mL (0,5% m/v) de revelador.

Na Tabela 5 estão descritos os equipamentos básicos a serem utilizados no processo produtivo em uma escala laboratorial, com seus respectivos valores de compra.

Tabela 5 – Equipamentos básicos necessários para síntese em escala laboratorial e seus valores de compra

Marca	Aparelho	Preço (R\$)
Fisatom	Agitador Magnético com Aquecimento 752A 4 Litros ^a	1477,00
Biomec	Bomba de Vácuo ECO-260 LAB/Q 26 L/min ^a	1457,00
Marte	Balança Eletrônica Semianalítica AD 330 ^b	2930,00
Mylabor SS	Destilador de Água SSDest 5L ^c	1562,35
Custo total em equipamentos		R\$7426,35

^a Equipamento, modelo e preço consultados na loja 7Lab³. ^b Equipamento, modelo e preço consultados na loja Balanças Net⁴. ^c Equipamento, modelo e preço consultados na loja Net Lab⁵.
Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 6 estão descritas as vidrarias básicas necessárias para realizar-se a síntese em escala laboratorial, com seus respectivos valores de compra.

Tabela 6 – Vidrarias básicas necessárias para síntese em escala laboratorial e seus valores de compra

Marca	Vidraria ^a	Preço (R\$)
Plena Lab	Balão de fundo redondo 50 mL	43,86
Fisatom	Barra magnética	14,64
Synth	3 espátulas	16,05
Pyrex	2 béqueres 250 mL	72,00
Uniglas	Kitasato 500 mL	79,84
Chiarotti	Funil de Buchner 35 mL	77,40
Uniglas	3 bastões de vidro	9,72
Perfitécnica	2 Mangueiras de silicone 1m	56,18
Fitec	Papel Filtro 40x40 cm	72,60
Laborglass	Frasco Reagente Graduado com Tampa Azul e Dispositivo Anti Gotas	15,77
Custo total em vidrarias		R\$458,06

^a Modelos e valores das vidrarias consultados na Loja Synth⁶.

Considerando-se que este investimento inicial em equipamentos e materiais são custos únicos e não esporádicos, tem-se um investimento inicial em equipamentos nestes com valor total de R\$7884,41.

³Disponível em: <<https://www.7lab.com.br/>>, acesso em 31/03/2021.

⁴Disponível em: <<https://www.balancasnet.com.br/>>, acesso em 31/03/2021.

⁵Disponível em: <<https://www.lojanetlab.com.br/>>, acesso em 31/03/2021.

⁶Disponível em: <<https://www.lojasynth.com.br/>>, acesso em 31/03/2021.

O custo da síntese, levando em consideração apenas os reagentes para síntese e purificação, descrita no presente trabalho, que obteve 1,77 g do sólido HB-7, apresentando rendimento de 71% está descrita na Tabela 7.

Tabela 7 – Reagentes necessários para síntese e purificação de 1,77 g do corante HB-7 em escala laboratorial e seus valores de compra, considerando rendimento de 71%

Uso	Marca	Insumo	Embalagem	Preço ^a (R\$)	Quantidade	Custo (R\$)
Reagente	Sigma Aldrich	Ácido 5-sulfosalicílico dihidratado ReagentPlus®, ≥99%	100 g	304,00	1,74 g	5,29
Reagente	Sigma Aldrich	2-aminotiofenol 99%	100 g	1376,00	0,86 g	11,83
Reagente	Sigma Aldrich	Ácido polifosfórico (PPA) 115% H ₃ PO ₄	100 mL	262,00	3 mL	7,86
Purificação	Sigma Aldrich	Acetona ACS >99.5%	1000 mL	92,00	10 mL	0,92

Custo total em reagentes para produzir 1,77 g de HB-7 R\$25,90

^a Reagentes e valores consultados no site da Sigma Aldrich⁷.

Considerando-se o mesmo rendimento de 71%, mas com o objetivo de obter-se 5 g do corante benzazólico, os custos para os mesmos reagentes para síntese e purificação somam R\$76,69, conforme detalhado na Tabela 8. As 5 g do produto sólido obtido podem ser solubilizadas em 1 L de água, de modo a fracionar-se tal solução em 10 frascos de 100 mL para posterior venda do revelador líquido pronto para o uso (com concentração 0,5% m/v).

⁷ Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/>>, acesso em 31/03/2021.

Tabela 8 – Reagentes necessários para síntese e purificação de 5 g do corante HB-7 em escala laboratorial e seus valores de compra, considerando rendimento de 71%

Uso	Marca	Insumo	Embalagem (g)	Preço ¹ (R\$)	Quantidade	Custo (R\$)
Reagente	Sigma Aldrich	Ácido 5-sulfosalicílico dihidratado ReagentPlus®, ≥99%	100	304,00	4,96 g	15,07
Reagente	Sigma Aldrich	2-aminotiofenol 99%	100	1376,00	2,44 g	33,58
Reagente	Sigma Aldrich	Ácido polifosfórico (PPA) 115% H ₃ PO ₄	100	262,00	10 mL	26,20
Purificação	Sigma Aldrich	Acetona ACS >99.5%	1000	92,00	20 mL	1,84

Custo total em reagentes para produzir 5 g de HB-7 R\$76,69

^a Reagentes e valores consultados no site da Sigma Aldrich⁸.

De forma análoga, podemos determinar que, se para 10 frascos da solução de 100 mL o custo em reagentes é R\$76,69, apenas um frasco da solução reveladora pronta para o uso tem o custo de R\$7,70.

5.4.2 Implementação de empresa por meio de incubação

De modo a simular os custos da forma mais realista possível para um aluno que, ao fim da sua graduação, deseja implementar uma empresa para as vendas do corante sintetizado, avaliou-se um modelo de custos no qual a empresa utilizar-se-ia das dependências da universidade através de um modelo de incubação, já oferecido pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, chamado Parque Zenit.

O parque Zenit é um órgão ligado a administração central da UFRGS que promove atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica através da disponibilização de estrutura física e apoio na implementação empresarial. O Parque conta com diferentes unidades de incubação, das quais se dará destaque a Incubadora Tecnológica Hestia que atua na pré-incubação e incubação de empreendimentos relacionados às áreas de engenharia, física e química.

⁸ Disponível em: <<https://www.sigmaldrich.com/>>, acesso em 31/03/2021.

Considerando-se o Edital Unificado de Seleção ZENIT Nº01 de 2019, último edital disponível publicamente para seleção das incubadoras no site da UFRGS⁹ referente ao ingresso dos empreendimentos em 2019 e 2020, pode-se avaliar os custos envolvidos, assim como o apoio recebido na implementação da empresa.

São dispostas cinco modalidades de incubação que são oferecidas pelas incubadoras: pré-incubação interna e externa, incubação interna e externa e incubação de PD&I (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação). O ingresso do empreendimento se dá pela modalidade de pré-incubação ou de incubação PD&I.

Como os corantes já foram desenvolvidos, o ingresso se daria, preferencialmente, pelo ingresso na pré-incubação interna. Enquanto o empreendimento está nessa modalidade, a incubadora oferece suporte na adequação do modelo de negócios, verificação da viabilidade, e auxilia na conclusão dos procedimentos legais necessários para composição da empresa. Além disso, a pré-incubação interna oferece módulo de trabalho em ambiente compartilhado, serviços de apoio e infraestrutura de uso comum, acesso à internet, às facilidades compartilhadas como sala de reuniões, sanitários, copa-cozinha e biblioteca. O período máximo de permanência nesta modalidade é de 6 meses, no qual a empresa deve ser legalmente constituída.

Após o período de pré-incubação, progride-se para a modalidade de incubação, a qual, no caso da empresa para venda dos corantes, seria de incubação interna. Nesta, o empreendimento tem a sua disposição sala de uso privado (onde serão realizadas as sínteses) ou ponto de trabalho em sala compartilhada e conta com o apoio da gerência das incubadoras, além de todas as facilidades e assistências que estavam dispostas na pré-incubação. O contrato de incubação tem duração anual e permanência máxima de até 3 anos.

Os valores cobrados mensalmente pela incubadora, que serão discutidos a seguir, cobrem todos e quaisquer custos referentes à infraestrutura, internet, limpeza e eletricidade. Na modalidade inicial de pré-incubação, o custo mensal imposto pela incubadora é de R\$360,00, com ponto de trabalho para duas pessoas e até dois computadores conectados à internet. Estimando-se que a implementação legal da empresa ocorreria no prazo máximo de permanência do contrato de seis meses, o custo total desta modalidade é de R\$2160,00, que entraria no cálculo do investimento

⁹Edital Nº01/ZENIT/CEI/HESTIA/IECBiot/GERMINA.
<<https://www.ufrgs.br/zenit/edital/>>, acesso em 02/04/2021.

inicial da empresa. A Tabela 9 a seguir sumariza os custos de equipamentos, materiais e pré-incubação como investimento inicial.

Tabela 9 – Custos de equipamentos, materiais e de pré-incubação como investimento inicial

	Valor (R\$)
Custo Total em Equipamentos	7426,35
Custo Total em Vidrarias	458,06
Custo de 6 meses de Pré-Incubação	2160,00
Investimento Inicial Total	R\$10.044,41

Após o período de pré-incubação, se progride para a incubação interna, na qual se dá início na produção dos corantes e posterior venda, uma vez que a empresa já se encontra legalmente constituída. Devido ao fato de que, para a síntese dos corantes, é necessária a utilização de uma sala privativa, seleciona-se o modelo de incubação interna com disponibilidade da mesma, que tem custo mensal equivalente à área da sala em metros quadrados – R\$24,00 por metro quadrado, com valor mínimo de R\$480,00. Tendo em vista que o valor mínimo de R\$480,00 equivaleria a uma metragem de 20 metros quadrados, pode se tomar este custo como valor mensal, já que esta área seria adequada para um pequeno laboratório para a síntese do corante.

Além do custo mensal para a incubadora, é inserido também um custo ou percentual de royalties sobre o valor líquido das notas fiscais emitidas pela empresa. Para um faturamento acumulado em 12 meses de até cem mil reais, o percentual de royalties é de 97,5% para a empresa e de 2,5% para a incubadora.

5.4.3 Retorno do investimento

Estimando-se que cada mês possui 20 dias de trabalho, nos quais são sintetizados 5 g do HB-7 diariamente, diluindo-se o custo mensal da incubadora de R\$480 reais para cada dia trabalhado, chega-se ao custo de R\$100,69 por batelada, sem levar em conta o investimento inicial. 5 g do corante são diluídas a 0,5% (m/v) em uma solução reveladora pronta para o uso, totalizando 10 frascos de 100 mL de solução para cada dia trabalhado. Portanto, o custo unitário por frasco de 100 mL da solução é de R\$10,07.

Para calcular o retorno do investimento inicial, deve-se levar em conta o lucro obtido a partir da venda de cada frasco, número de frascos produzidos/vendidos por dia, o investimento inicial em equipamentos e vidrarias, o custo mensal da incubadora, o custo de reagentes e, ao final do período de 12 meses, os 2,5% de royalties sobre os valores líquidos de todas as notas fiscais faturadas do período. Supondo-se que, durante um dia de trabalho, é produzida uma batelada de corante em escala laboratorial de 10 frascos de 100 mL do corante 0,5% (m/v), dado que o frasco do corante é vendido por R\$18,00 temos o lucro líquido de R\$7,93, levando em conta somente os custos descritos anteriormente. A Tabela 10 sumariza o custo de produção, preço de venda, lucro bruto e tempo de retorno para o valor do investimento inicial.

Tabela 10 – Custos de Produção, Investimento Inicial, Lucro Bruto e Tempo para Retorno do Investimento para o corante HB-7

	Valor (R\$)
Custo de Produção por Frasco ^a	10,07
Preço de Venda de 1 Frasco	18,00
Lucro Bruto de 1 Frasco	7,93
Lucro Bruto por Dia (10 Frascos)	79,31
Lucro Bruto por Mês (20 dias)	1586,2
Investimento Inicial	10044,41

Retorno do Investimento

127 dias trabalhados ou 6 meses e 7 dias trabalhados

Portanto, inferindo-se que são produzidos 10 frascos do corante em solução com concentração 0,5% (m/v) por dia e que todos estes são vendidos, o retorno do investimento inicial ocorreria em 127 dias trabalhados (ou 6 meses e 7 dias trabalhados).

Devido ao fato de o contrato ser anual, estima-se que no restante do período de contrato (113 dias de trabalho), mantendo se o custo de produção igual, com o mesmo número de frascos vendidos e já tendo-se pago o investimento inicial, obtém-se o lucro de R\$8962,03. A Tabela 11 a seguir descreve o lucro obtido no restante deste período contratual, o valor total dos royalties (2,5%) que devem ser pagos à incubadora ao fim do período de 12 meses referentes ao ano de vendas e o capital

(lucro) que resta após quitação dos royalties, capital este que pode ser utilizado para impulsionar a empresa após o período de incubação.

Tabela 11 – Lucro obtido após retorno do investimento, custo de royalties anual para a incubadora e capital restante para o corante HB-7 ao fim de 12 meses de incubação

	Valor (R\$)
Lucro após Retorno do Investimento Inicial ^a	8962,02
Royalties Pagos à Incubadora (12 meses) ^b	1080,00
Capital ao Fim do Ano	R\$7882,03

^a Referente aos 113 dias trabalhados, com volume de produção e venda idêntico, após retorno do investimento inicial que ocorreu em 127 dias trabalhados. ^b Referente a 2,5% do valor líquido da nota fiscal de 2400 corantes vendidos durante os 12 meses, cada nota com valor líquido de R\$18,00.

Para aumentar o capital da empresa, de modo a facilitar a institucionalização da empresa fora da incubadora, o contrato de incubação pode ser renovado mais duas vezes para o prazo máximo de permanência de três anos. O período de incubação extra permitiria que a empresa se estabelecesse no mercado com seus corantes podendo, futuramente, aumentar a produção e também o valor de venda das soluções dos corantes. A Tabela 12 descreve o lucro anual que o empreendimento teria, enquanto incubado, valor dos royalties subtraídos pela incubadora, valor do capital ao final do primeiro ano (no qual se quitou o investimento inicial), valor do capital anual nos anos seguintes e valor do capital total somando-se os três anos, subtraídos dos custos.

Tabela 12 – Capital remanescente ao final do primeiro ano, custo de royalties anual para a incubadora, capital anual gerado e capital ao fim do contrato com a incubadora

	Valor (R\$)
Capital ao Final do 1º Ano	7882,03
Lucro Anual ^a	19034,40
Royalties Pagos à Incubadora (12 meses) ^b	1080,00
Capital ao Fim de Cada Ano ^c	17954,4
Capital ao Fim do Contrato^d	R\$43790,83

^a Referente a 240 dias de trabalho com produção e venda de 10 frascos de corante em solução por dia. ^b Referente a 2,5% do valor líquido da nota fiscal de 2400 corantes vendidos durante os 12 meses, cada nota com valor líquido de R\$18,00. ^c Lucro anual subtraído do valor de Royalties imposto pela incubadora. ^d Capital referente a dois anos de capital anual e ao capital restante do primeiro ano, no qual se retornou o investimento inicial.

5.4.4 Comparação com reveladores comercialmente disponíveis

O violeta genciana, normalmente, é comercializado em farmácias como antisséptico. Na relação de impressões digitais adesivas, embora marque a impressão digital de forma permanente na luz e possuía algumas limitações na revelação em fitas adesivas escurar, como já referido, fornece resultados razoáveis. A respeito do valor, um frasco contendo 30 mL de violeta genciana é de R\$5,99¹⁰, em média.

O ASP 150 da Sirchie®¹¹ é um kit para revelação de impressões digitais em fitas adesivas, que inclui pincel, o corante em pó (claro ou escuro), um diluente, surfactante para soltar a fita adesiva e recipientes e medidores diversos para mistura dos ingredientes. O kit ASP 150 envolve um procedimento de diluição do pó com água e o diluente, aplicação nas fitas adesivas e utilização do surfactante (*release agent*) para soltar a fita adesiva caso a mesma fique grudada. As impressões digitais são reveladas na luz visível, portanto, deixam marcas permanentemente na fita adesiva.

O kit ASP 150 da Sirchie®, incluindo 50 g do corante em pó claro e 50 g do corante em pó escuro, possui o custo¹² de \$137.20 (dólares americanos), o que equivale a R\$775,18 (na cotação de dólar do dia 31/03/2021), não incluindo o custo de frete dos Estados Unidos para o Brasil.

Verificando-se, na Tabela 13, o preço de venda do revelador violeta genciana, que é bem baixo mas com potencial de revelação menor do que o corante sintetizado, e o kit para revelação ASP150 da Sirchie®, que é um kit profissional mas que necessita de preparação das soluções e que deixa o vestígio permanentemente marcado na luz visível assim como o violeta genciana, é possível inferir que o preço de venda de R\$18,00 (frasco com 100 mL de concentração 0,5%*m/v*) para o corante fluorescente HB-7 é adequado, abrindo espaço ainda para aumentar-se o valor de venda uma vez que consolidado no mercado de reveladores de impressões digitais latentes em fitas adesivas.

¹⁰ Disponível em: <<https://www.drogaraia.com.br/needs-violeta-genciana-30ml.html>>, acesso em 31/03/2021.

¹¹ Disponível em: <<https://www.sirchie.com/adhesive-side-powder-kit.html#.YIoaPbVKjIU>>, acesso em 31/03/2021.

¹² Disponível em: <<https://www.adorama.com/siasp150.html>>, acesso em 31/03/2021.

Tabela 13 – Preço de venda de reveladores comerciais utilizados para impressões digitais em fitas adesivas e preço sugerido para o corante HB-7

Marca	Produto	Preço de Venda (R\$)
Needs	Violeta Genciana 100 mL ^a	19,97
Sirchie®	Kit Revelador de IDs ASP 150	775,18 ^b
-	Corante Fluorescente HB-7 100 mL	18,00

^a A embalagem de venda é um frasco de 30 mL, entretanto o custo foi aproximado para um frasco de 100 mL (multiplicando-se por 3,33) de modo que fosse possível realizar a comparação com o frasco de 100 mL do corante HB-7. ^b O preço de venda em reais deriva do valor original em dólares americanos (\$137,20) a partir da cotação do dólar americano na data 31/03/2021.

5.4.5 Viabilidade da implementação

Em suma, pode-se inferir que um valor de venda de R\$18,00 para um frasco de 100 mL do corante HB-7 para revelação de impressões digitais é competitivo, dado sua alta eficiência de revelação, e que o retorno do investimento inicial, de acordo com os custos descritos, se daria após 127 dias trabalhados ou 1270 frascos vendidos.

O auxílio proposto pela incubadora Hestia, do Parque Zenit da UFRGS, mostra-se de grande importância para a implementação de uma empresa iniciada por um aluno, haja vista que o apoio dado é de vital importância para a “sobrevivência” de um negócio em seu estado inicial, tanto em questão financeira, quanto no acompanhamento em tornar tal negócio legalmente registrado e adequado, uma barreira muitas vezes existente na vida de graduados que acabam por não ter conhecimento sobre a metodologia de implementação de uma empreendimento, desde seu concebimento.

O tempo extra de incubação, além do período necessário para retorno do investimento, permitiria que a empresa começasse a ser reconhecida no mercado com suas soluções reveladoras eficientes e de baixo custo, de forma a aumentar-se o volume de vendas e, conseqüentemente, o valor de venda do produto, permitindo expandir o empreendimento futuramente.

6 CONCLUSÃO

Os derivados benzazólicos fluorescentes sintetizados puderam ser aplicados na revelação de impressões digitais latentes de forma muito satisfatória nos diferentes tipos de fitas adesivas testados. Os corantes foram facilmente solúveis em água e se mostraram bem efetivos na revelação das impressões digitais, mesmo em concentrações bem baixas, com exceção dos corantes HB-6 e HB-13 que não apresentaram bom potencial de revelação. Além disso, o método, juntamente da utilização do corante, mostrou-se bem seletivo, revelando apenas o depósito da impressão digital e não colorindo a superfície da fita adesiva completamente, o que é uma limitação em muitos reveladores comerciais.

O método de revelação descrito não requer instrumentos sofisticados, sendo facilmente visualizado a partir da utilização de uma lâmpada ou lanterna de luz ultravioleta. A síntese também pode ser feita com certa simplicidade, uma vez que se utilizam equipamentos e vidrarias comuns em um laboratório de síntese orgânica, ocasionando em custos baixos que poderiam competir com os produtos importados atualmente utilizados pelas polícias científicas e institutos de perícia no país para revelação de impressões digitais latentes em fitas adesivas.

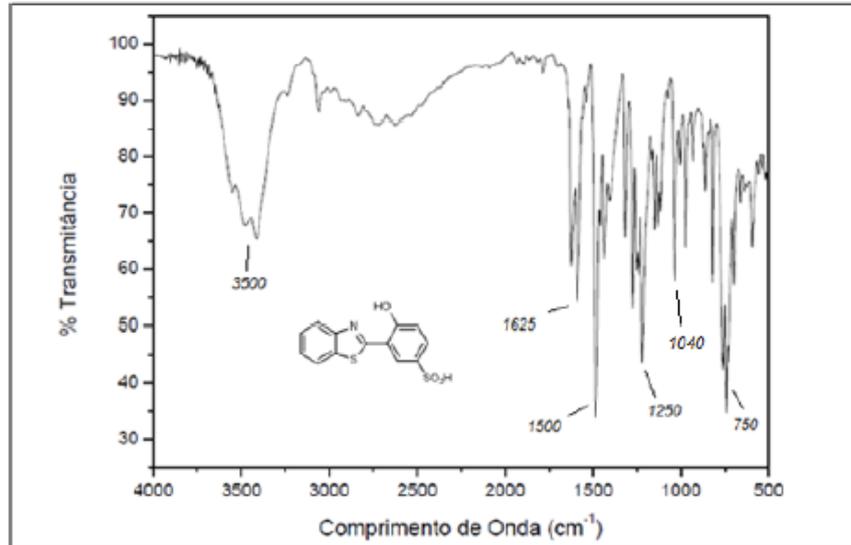
REFERÊNCIAS

- [1] FÓRUM BRASILEIRO DE SEGURANÇA PÚBLICA. **Anuário Brasileiro de Segurança Pública**, 2020. Disponível em: <https://forumseguranca.org.br/wp-content/uploads/2020/10/anuario-14-2020-v1-final.pdf> . Acesso em 25/03/2021.
- [2] BENFICA, Francisco Silveira; VAZ, Márcia. **Medicina Legal**. 4 ed. Rev. atual. Porto Alegre: Livraria do Advogado Editora, 2019.
- [3] SAFERSTEIN, R. **Criminalistics: An Introduction to Forensic Science**. 9. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2007.
- [4] SNUSTAD, D. P.; SIMMONS, M.J. **Fundamentos da genética**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- [5] TRINDADE, W. G. S. **O Papiloscopista e o serviço público prestado no Estado do Pará diante da informatização de 1984 a 2007**. Belém do Pará, 2007.
- [6] VALE, Paulo Roberto do (org.). **Medicina Legal: Noções Gerais para Concursos**. Natal, RN. 2021. E-book (114p.).
- [7] BENFICA, Francisco Silveira; VAZ, Márcia. **Medicina Legal**. 4 ed. Rev. atual. Porto Alegre: Livraria do Advogado Editora, 2019. p. 27.
- [8] CABALLERO, Samuel Alfonso Delgado. **Papiloscopia: Certeza ou Dúvida? Apologia à Micropapiloscopia**. Campinas, SP: Millenium Editora, 2012.
- [9] KUCKEN, M; NEWELL, A C. Fingerprint formation. **Journal of Theoretical Biology**, [s. l.], v. 235, p. 71-83, 2005.
- [10] MITCHELL, H. H.; HAMILTON, T. S. **Biol. Chem.**, 178, 345, 1949.
- [11] CHEMELLO, E (org.). **Ciência Forense: Impressões Digitais**. Caxias do Sul, RS. 2006. *E-book* (11p.).
- [12] XIANG-XIN, Z.; CHUN-GE, L. J. **Forensic Ident.**, 38, 277, 1988.
- [13] LUBYAN Y ARIAS, R. **Datilosopia**. Madrid. Editorial Reus. 2002 p.64.
- [14] KENT, T. **Manual of Fingerprint Development Techniques**. 2ª. ed. London: Brightman & Stratton Ltd, 1998.
- [15] CHAMPOD, C. **Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions**. New York: CRC Press LLC, 2004.
- [16] MASTER, N. E. **Safety for the Forensic Identification Specialist**. 2ª ed. Astoria: Lightning Powder Co, 2002.

- [17] SENNA, C. **Papiloscopia como método de identificação humana: uma contribuição à investigação criminal.** Monografia apresentada ao Curso de Pós Graduação Lato Sensu em Inteligência em Segurança Pública, da Universidade do Sul de Santa Catarina. Palhoça, 2014.
- [18] POUNDS, C. A.; ALLMAN, D. S. **The Use of 1,8-Diazafluoren-9-one for the Fluorescent Detection of Latent Fingerprint on Paper:** Results of Laboratory and Operational Trials. Central Research and Support Establishment. Aldermaston, [s.n.], 1992.
- [19] KUMAR, R. V. **Asian J. Chem.**, 16, 1241, 2004.
- [20] 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 Science Internation**, 263, 83-81, 2016.
- [21] BARROS, H L. **Síntese e Caracterização de Novos Derivados Benzazólicos Fluorescentes por ESIPT e sua Aplicação na Ciência Forense como Reveladores de Impressões Digitais em Diferentes Tipos de Fitas Adesivas.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [22] HEIN, D. W.; ALHEIM, R. K.; LEAVITT, J. **J. Am. Chem. Soc.**, 79, 427, 1957.
- [23] RODEMBUSCH, F. S; LEUSIN, F. P.; CAMPO, L. F.; STEFANI, V. **J. Lumin**, 126, 728, 2007.
- [24] TSOPELAS, C.; SUTTON, R. **J. Nucl. Med.**, 43, 1377, 2002.
- [25] WILBUR, D. S. Radiohalogenation of proteins: An overview of radionuclides, labeling methods and reagents for conjugate labeling. **Bioconjugate Chemistry**, 3(6), 433–470, 1992.
- [26] BOSSERS, L. C. A. M; ROUX, C.; BELL, M.; MCDONAGH, A. **M. Forensic Sci. Int.**, 220, 1, 2011.

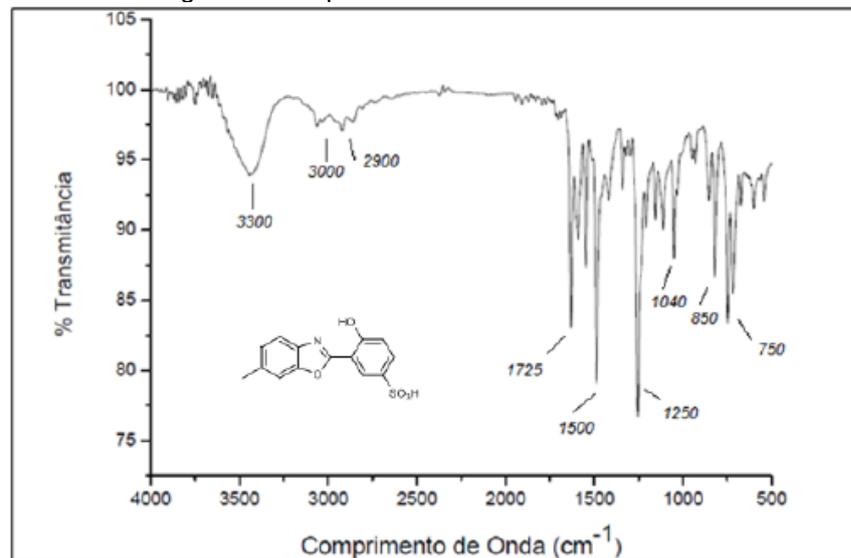
ANEXO A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Figura 28 - Espectro de infravermelho do HB-7



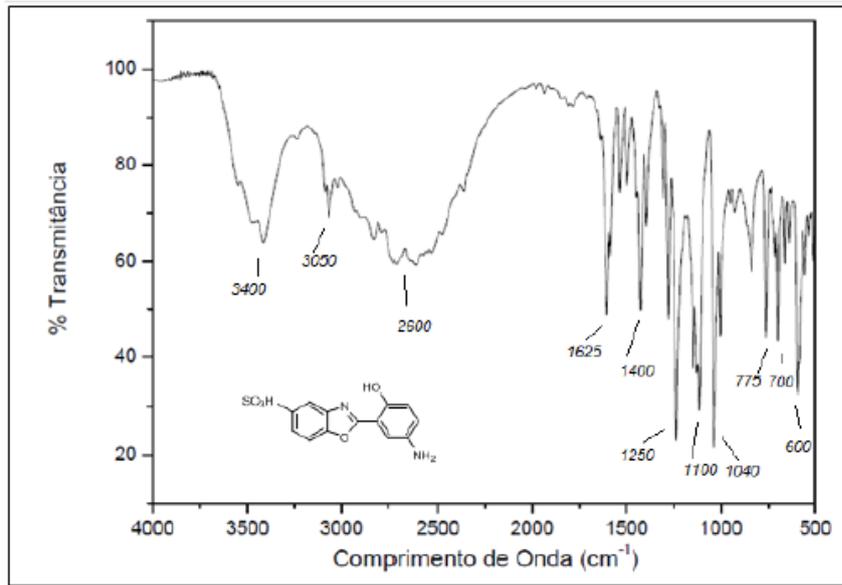
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 29 - Espectro de infravermelho do HB-9



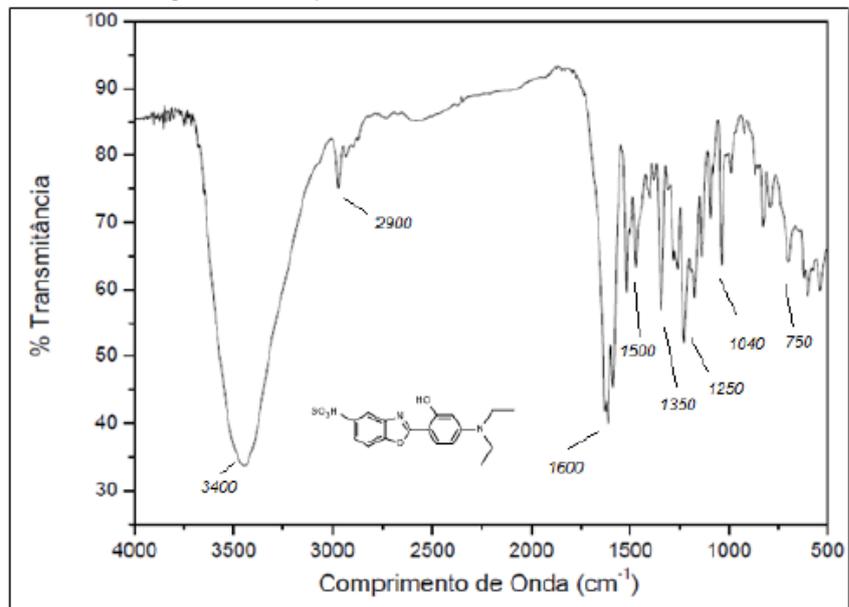
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 30 - Espectro de infravermelho do HB-11



Fonte: BARROS (2015).^[21]

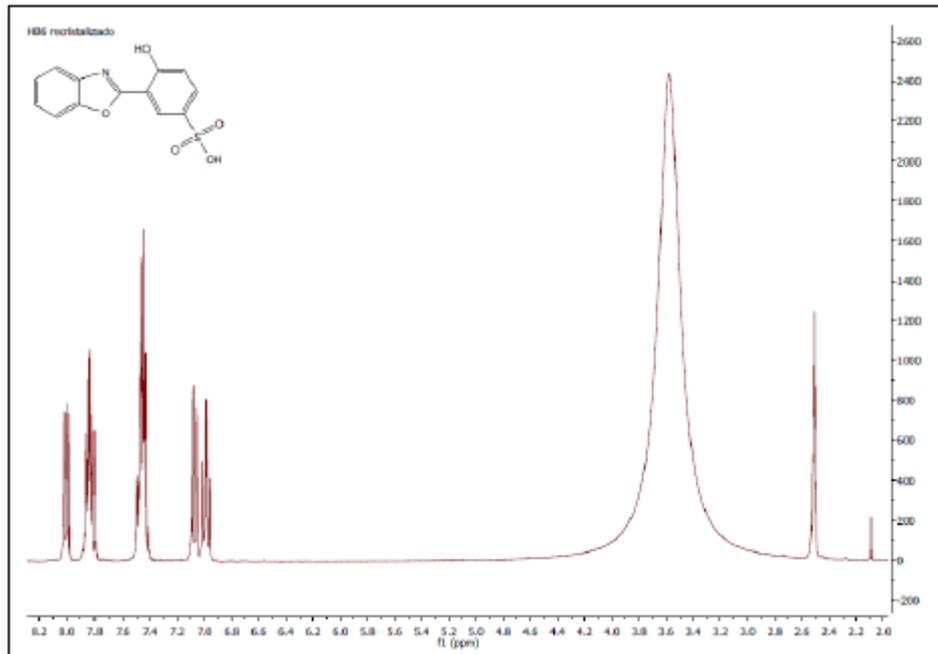
Figura 31 - Espectro de infravermelho do HB-13



Fonte: BARROS (2015).^[21]

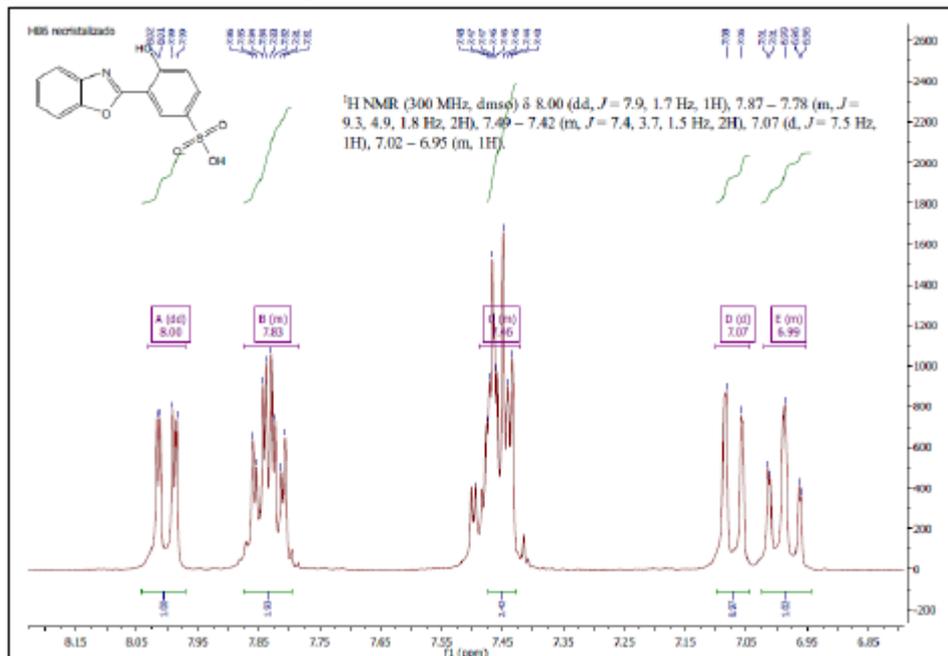
ANEXO B – ESPECTROS DE ¹H-RMN

Figura 32 - Espectro de ¹H-RMN do composto HB-6

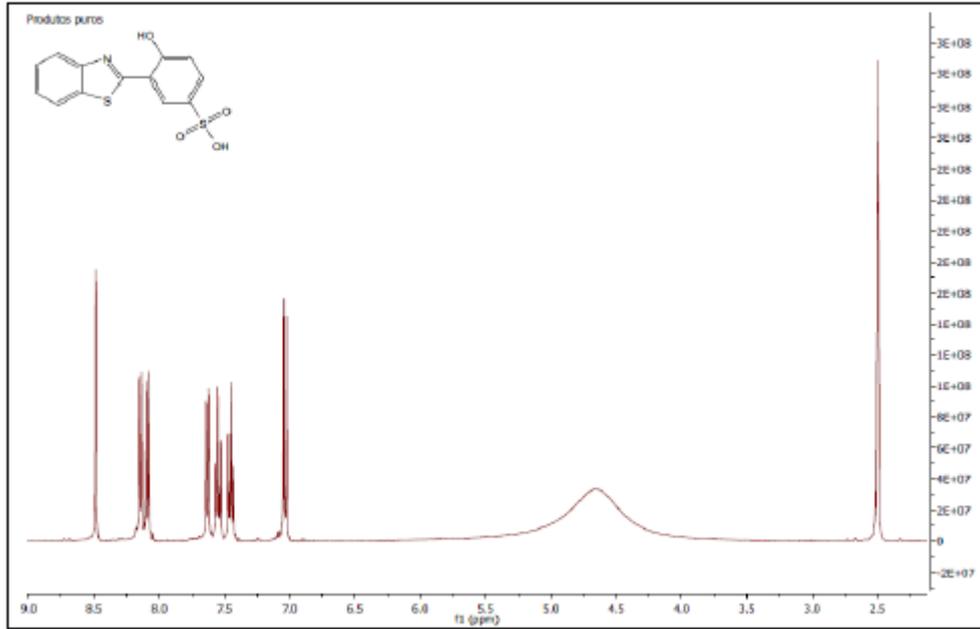


Fonte: BARROS (2015).^[21]

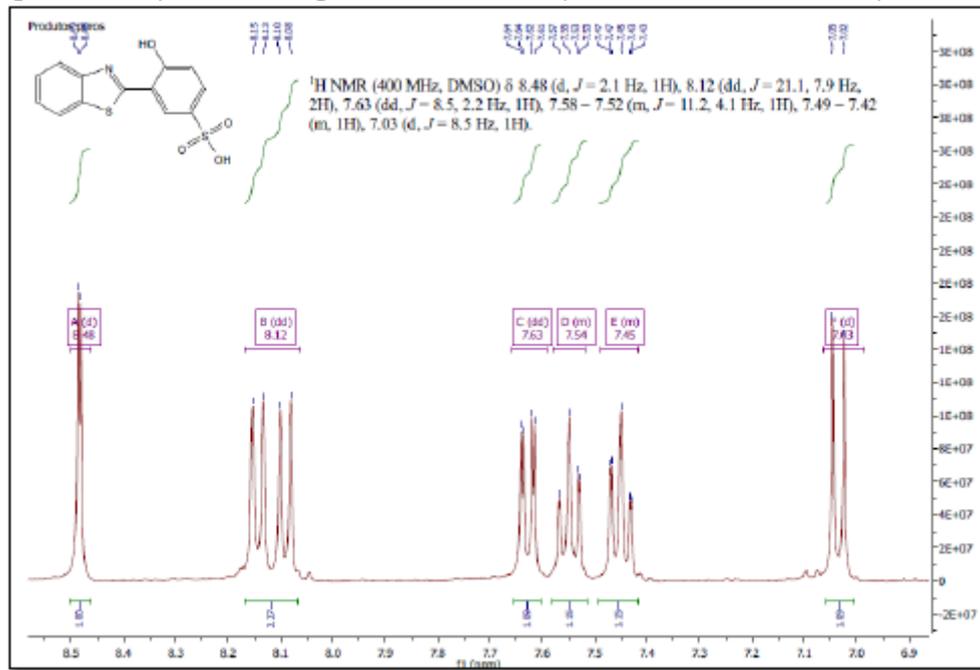
Figura 33 - Expansão da região aromática do espectro de ¹H-RMN do composto HB-6



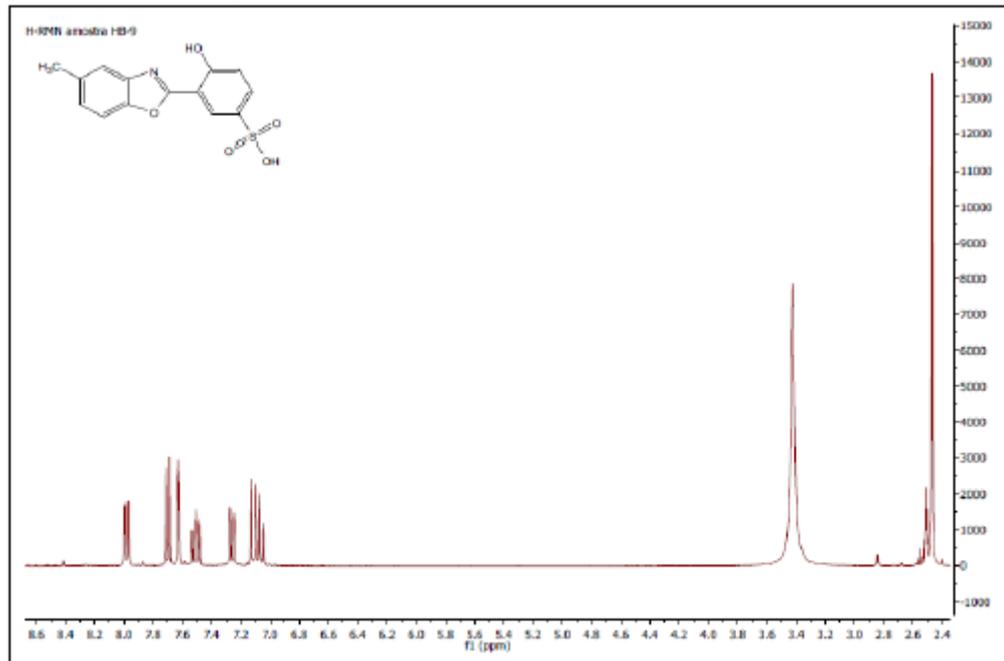
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 34 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-7

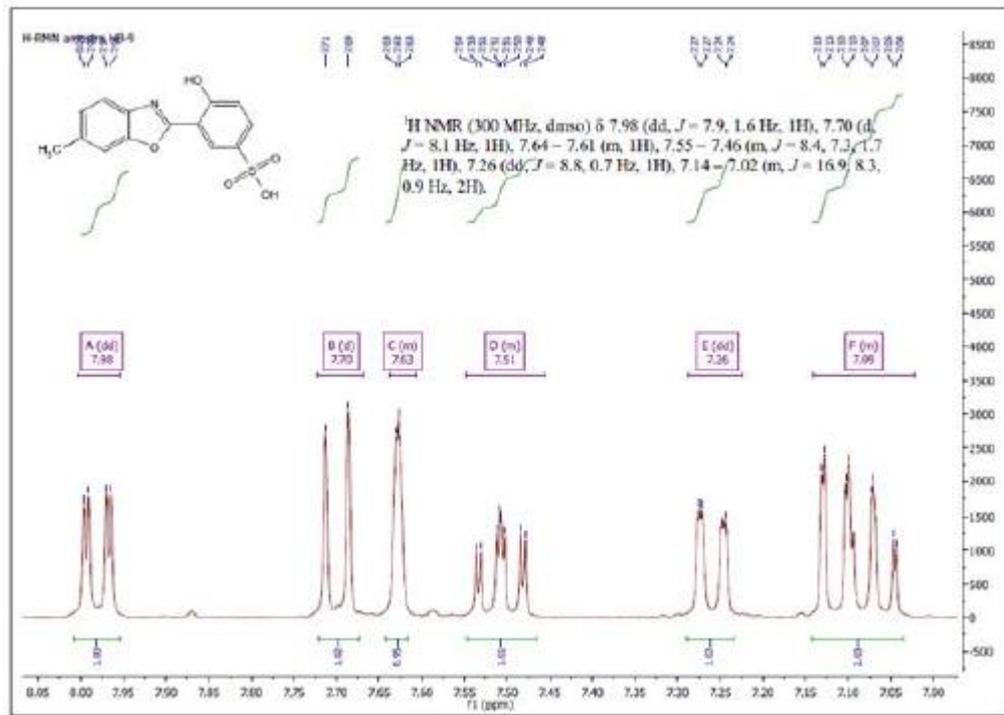
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 35 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-7

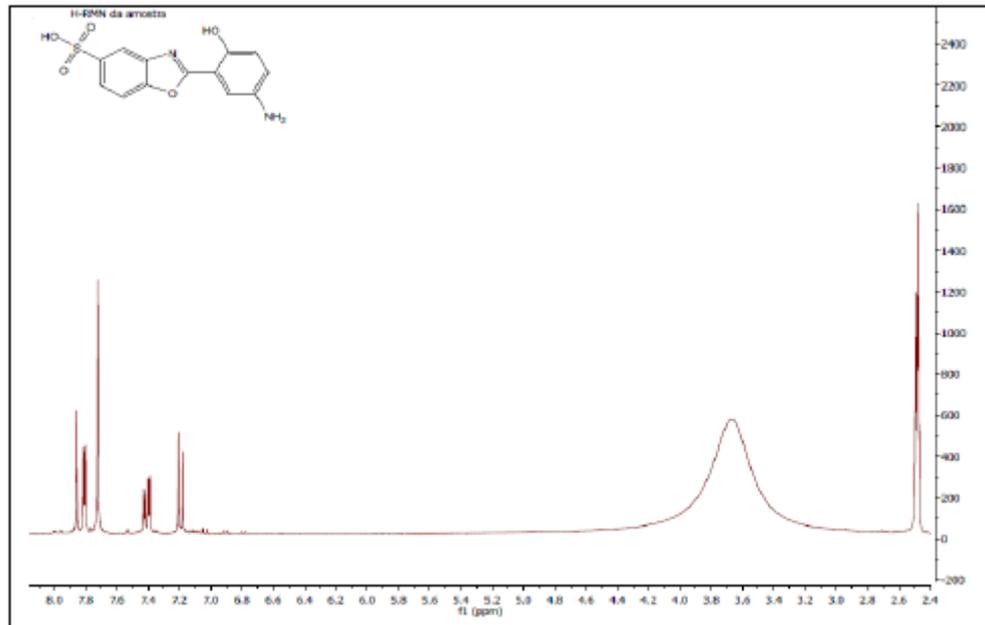
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 36 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-9

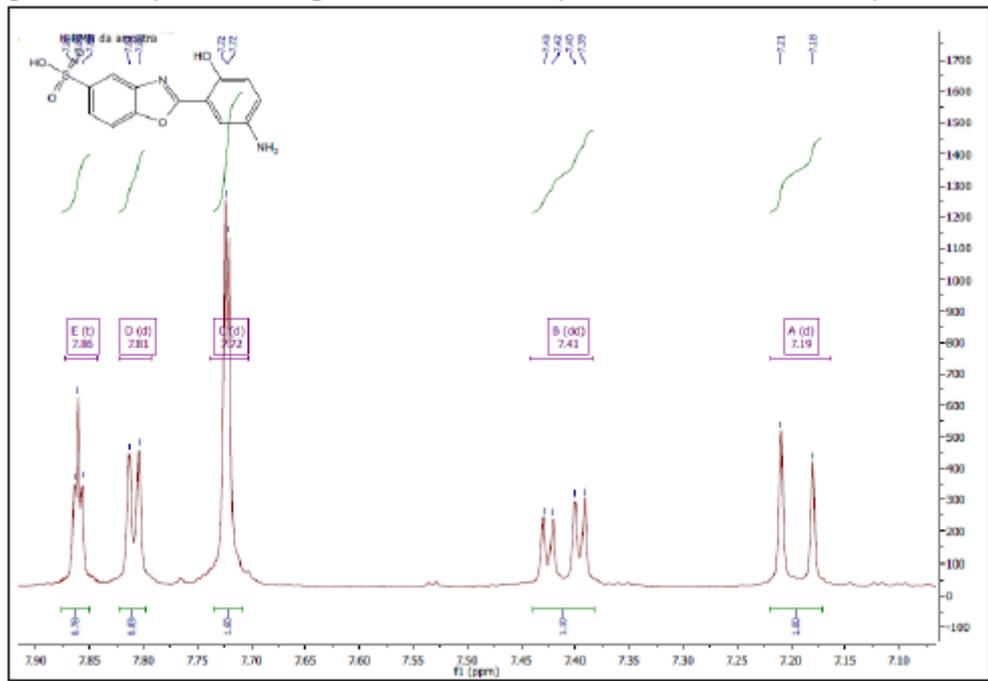
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 37 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-9

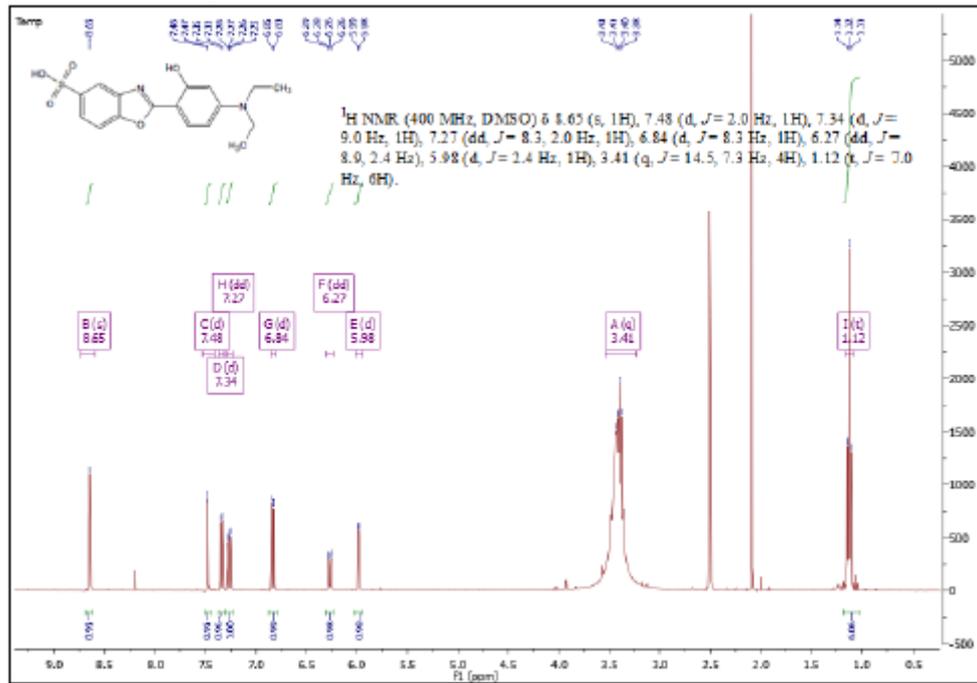
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 38 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-11

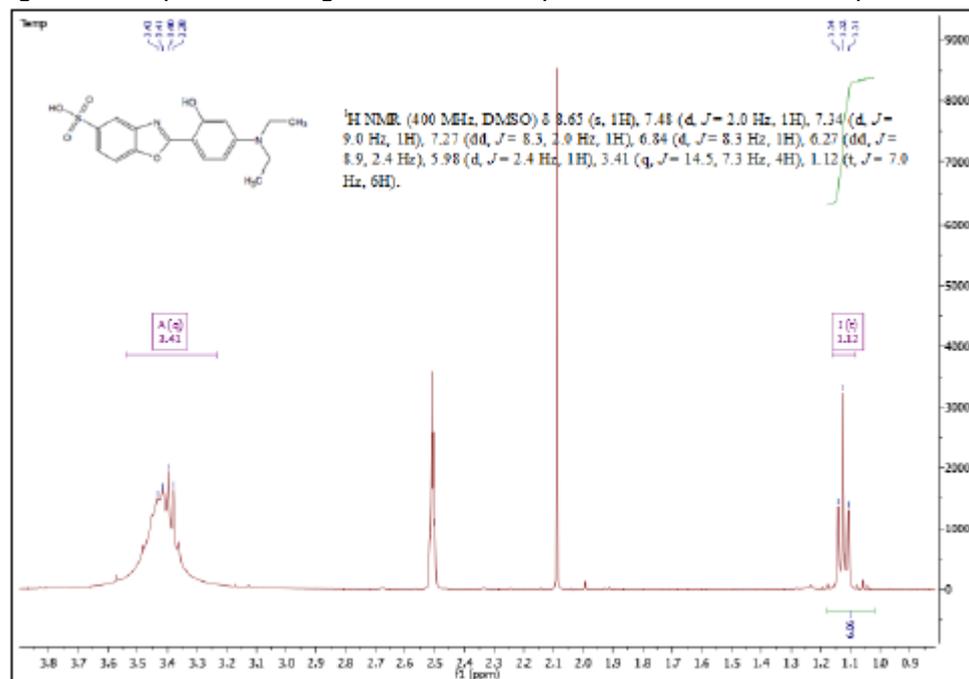
Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 39 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-11

Fonte: BARROS (2015).^[21]

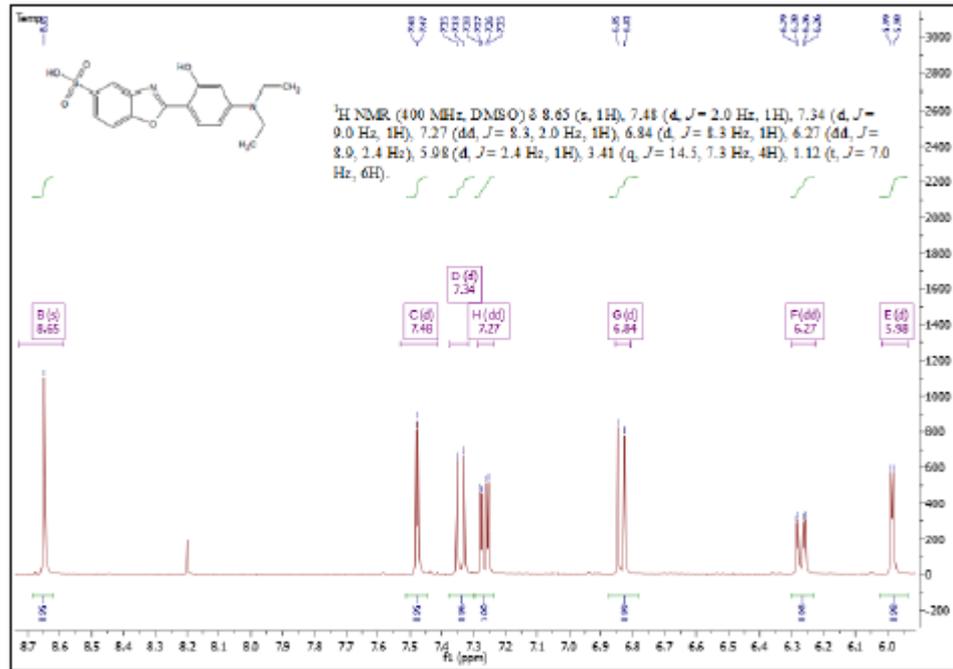
Figura 40 - Espectro de ^1H -RMN do composto HB-13

Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 41 - Expansão da região alifática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-13

Fonte: BARROS (2015).^[21]

Figura 42 - Expansão da região aromática do espectro de ^1H -RMN do composto HB-13



Fonte: BARROS (2015).^[21]