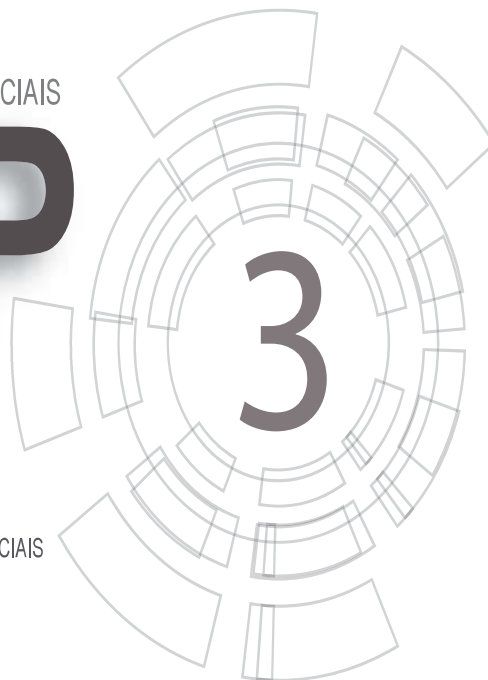


REVISTA BRASILEIRA DE CIÊNCIAS POLICIAIS

RBCP



Set.-Dez./2020 - Vol. 11

ISSN IMPRESSO 2178-0013

ISSN ELETRÔNICO 2318-6917

COORDENAÇÃO ESCOLA SUPERIOR DE POLÍCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS POLICIAIS



BRAZILIAN
JOURNAL OF
POLICE
SCIENCES

REVISTA
BRASILEIRA DE
CIÊNCIAS DE
POLÍCIA

REVUE
BRASILIENNE
DES SCIENCES
POLICIÈRES

RVISTA
BRASILIANA DI
SCIENZE
DI POLIZIA

DOSSIÊ

A PERÍCIA CRIMINAL COMO INSTRUMENTO DE
PROMOÇÃO DOS DIREITOS HUMANOS

ELETROQUÍMICA FORENSE APLICADA NA REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES

ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS

POLÍCIA FEDERAL - BRASÍLIA/DF

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - BRASIL

CRISTIANE VIEIRA COSTA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - BRASIL

ADRIANA SANTOS RIBEIRO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - BRASIL



RESUMO

Impressões digitais latentes coletadas em cenas de crime são vestígios frequentes e relevantes às investigações policiais, entretanto ainda se observa baixas taxas de sucesso quanto à qualidade de sua revelação com as técnicas convencionais, especialmente no caso de superfícies metálicas. Nesse contexto, o trabalho apresenta uma estratégia de revelação de impressões digitais latentes através da eletrodeposição de polímeros condutores em superfícies metálicas, que se mostra como uma metodologia promissora para a Química Forense. Os resultados apresentaram detalhes completos das cristas papilares e impressões digitais totalmente identificáveis, mostrando se tratar de uma metodologia simples, eficiente, barata e de baixa toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: Ciências Forenses. Química Forense. Polímeros Condutores. Eletroquímica Forense. Impressões Digitais. Identificação Humana.

1. INTRODUÇÃO

De forma independente e objetiva, os vestígios coletados em uma cena de crime podem associar um suspeito ou vítima à cena do delito, refutar um alibi ou desenvolver uma importante linha de investigação. Dentre os vestígios mais comumente pesquisados, as impressões digitais latentes merecem grande destaque, dada sua frequência e o seu reconhecido potencial em procedimentos de identificação humana (LEE; LADD, 2001; VELHO; COSTA; DAMASCENO, 2013).

A Papiloscopia surge mundialmente no final do século XIX com um conjunto de estudos sobre identificação humana, destacando-se o sistema de identificação antropométrica desenvolvido por Juan Vucetich na Argentina. Em 1903 foi criado no Rio de Janeiro, capital do país à época, o Gabinete de Identificação e Estatística por iniciativa de Félix Pacheco, considerado o introdutor da identificação datiloscópica no Brasil (FIGINI, 2006, 2012).

Sendo uma área das Ciências Forenses, a Papiloscopia trata da identificação humana por meio das marcas oriundas de pequenas saliências de natureza neurovascular denominadas de papilas dérmicas, situadas na região mais externa da derme e seus ápices reproduzidos pelos relevos observáveis na superfície da pele. O método datiloscópico de identificação humana é baseado na existência de um desenho formado pela disposição das cristas papilares presentes nas polpas dos dedos, que se dispõem em fileiras de linhas regulares de um lado a outro do dedo, sendo separadas e limitadas entre si por sulcos. Esses desenhos característicos têm como base os princípios da perenidade, imutabilidade e variabilidade, habilitando-os a compor um sistema de identificação humana que apresenta diversas vantagens, tais como: exatidão, fácil aplicação e sistematização em arquivos (FIGINI, 2006, 2012)

No caso de investigações criminais, a imagem digital envolvida é geralmente resultante da transferência de material da pele para a superfície que é tocada pelo dedo. Ou seja, quando a digital de um indivíduo entra em contato com uma superfície, secreções de suor e materiais biológicos são depositados como uma marca latente que reproduz o padrão presente na digital (CADD *et al.*, 2015).

A composição química do resíduo que compõe as impressões digitais engloba uma vasta e complexa mistura de substâncias originárias da epiderme e das glândulas secretoras da derme, formando uma combinação de suor de origens écrina e sebácea. O componente écrino da impressão digital é majoritariamente constituído de água, apresentando ainda compostos orgânicos (principalmente: aminoácidos, proteínas, carboidratos e ácidos graxos), além de compostos inorgânicos (cloreto, sódio, potássio, ferro, cálcio, bicarbonato, sulfato, fosfato, dentre outros presentes em níveis de traço). O componente sebáceo, por sua vez, apresenta inúmeros compostos orgânicos, principalmente lipídios, incluindo

do: triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, esqualeno, esteróis (colesterol, principalmente) e outros ésteres lipídicos (GIROD; RAMOTOWSKI; WEYERMANN, 2012).

A maioria das impressões digitais presentes em cenas de crime, tendo em vista seu aspecto latente, requer um procedimento de revelação através do tratamento com substâncias químicas coloridas e/ou fluorescentes, com o objetivo de tornar o desenho da impressão digital nítido e interpretável para fins de forenses. Há no mercado diversos produtos químicos conhecidos por reveladores, que foram desenvolvidos especificamente para interagirem com as substâncias que compõem as impressões digitais, proporcionando sua melhor visualização. O sucesso da revelação de uma impressão digital consiste, basicamente, na seleção do produto que reagirá com alguns desses componentes do resíduo, sem que ocorra interação com a superfície onde se encontra a impressão, e proporcionado, dessa forma, as condições de contraste e nitidez necessárias à interpretação do padrão da impressão digital (YAMASHITA; FRENCH, 2012).

Os métodos atuais de visualização de impressões digitais envolvem a interação do reagente escolhido com um dos componentes solúveis em água ou com os lipídios do depósito de suor. Os reagentes e os métodos tradicionais empregados incluem a aplicação de pós, que podem ser coloridos, luminescentes, magnéticos ou termoplásticos, além de outros métodos que incluem a utilização de ninidrina, cianoacrilato de etila, dentre outras substâncias (BERESFORD *et al.*, 2012; SAPSTEAD *et al.*, 2013). Entretanto, embora de visualização instantânea, estas técnicas podem ter efeito destrutivo nos detalhes da imagem ou podem não fornecer as condições visuais necessárias à identificação. O contraste, a sensibilidade e a seletividade da revelação podem ser baixos ou insuficientes a depender da superfície em que a impressão digital esteja aplicada (WANG *et al.*, 2017).

Além disso, questões relacionadas à toxicidade também devem ser consideradas. Reveladores comerciais, como os pós e o cianoacrilato são potencialmente tóxicos, principalmente em função da sua intensa capacidade de se dissipar no meio. Por exemplo, vapores de cianoacrilato podem causar severos danos às vias aéreas do analista caso escapem de uma câmara de vaporização mal vedada ou improvisada (FUNG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2013; SODHI; KAUR, 2001).

De modo geral, apesar dos esforços para melhorar a visualização das impressões digitais em diferentes superfícies e tipos específicos de vestígios, observa-se uma baixa taxa de sucesso na revelação e visualização de impressões digitais com qualidade adequada para a identificação inequívoca de indivíduos, especialmente no caso de superfícies metálicas de interesse forense, como armas brancas, armas de fogo e elementos de munição (BERESFORD *et al.*, 2012). Sendo assim, é incontestável que a Química e suas áreas afins têm um papel destacado nas Ciências Forenses no tocante ao desenvolvimento de novas tecnologias, metodologias e materiais empregados na revelação, identificação e análise de vestígios.

Em 2001, Bersellini *et al.* propuseram um novo conceito de revelação de impressões digitais, posteriormente aperfeiçoado por Hillman *et al.*, que se baseia na característica isolante do resíduo sebáceo da impressão digital, atuando como uma “máscara”, através do qual o reagente usado para visualização pode ser depositado na superfície formando uma imagem em “negativo” da impressão digital (BERESFORD *et al.*, 2012; BERESFORD; HILLMAN, 2010; BERSELLINI *et al.*, 2001; BROWN; HILLMAN, 2012; SAPSTEAD *et al.*, 2013; SAPSTEAD; CORDEN; HILLMAN, 2015). No método eletroquímico, portanto, a interação do revelador se dá com a superfície metálica na qual a impressão digital se encontra aplicada (Figura 1), ao contrário dos reveladores convencionais que possuem afinidade com os componentes do resíduo da impressão digital.

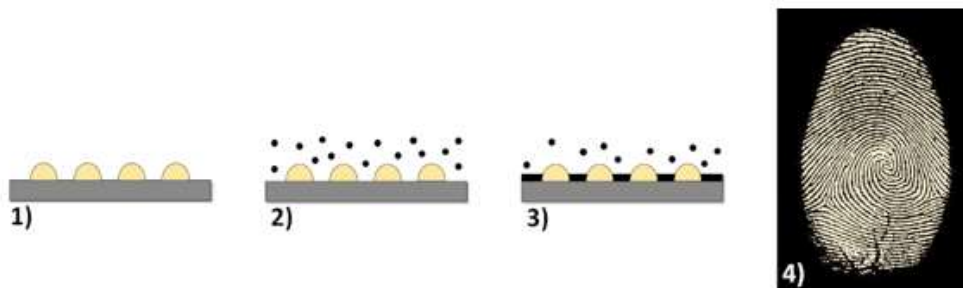


Figura 1 – Representação esquemática do método eletroquímico aplicado na revelação de impressões digitais com polímeros condutores: 1) corte longitudinal da superfície metálica contendo a impressão digital latente; 2) impressão digital imersa na solução de monômeros; 3) superfície metálica coberta com o filme polimérico; 4) impressão digital revelada. Adaptado a partir de BROWN & HILLMAN (2012) com permissão da PCCP Owner Societies (direitos autorais 2012 *Royal Society of Chemistry*).

Os polímeros conjugados constituem uma classe de materiais que vem atraindo considerável atenção, tanto da academia quanto da indústria no que se refere à pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. A eletropolimerização de pirrol, anilina e tiofeno, além de inúmeros de seus derivados substituídos, e sua consequente polimerização sobre superfícies metálicas tem sido extensivamente investigada para diversas finalidades (FAEZ *et al.*, 2000; WOLFART *et al.*, 2017)

A aplicação da Eletroquímica na síntese e deposição de polímeros condutores visando a revelação de impressões digitais em superfícies metálicas torna-se um método de grande valia nas Ciências Forenses, tendo em vista a possibilidade de manipulação das propriedades relacionadas à variação de coloração do polímero condutor em função do potencial elétrico aplicado. Na prática, essa estratégia possibilita o ajuste do contraste visual entre a impressão digital e a superfície metálica, que atua como um eletrodo, permitindo uma melhor visualização da mesma (ASSIS *et al.*, 2017).

Seguindo nessa abordagem e com base nos conhecimentos inerentes aos processos eletroquímicos que podem ocorrer em superfícies metálicas, a eletrodeposição de polímeros condutores, o grupo de pesquisa em Eletroquímica da UFAL vem estudando, aprimorando e desenvolvendo uma série de polímeros condutores com variadas aplicações (ALMEIDA *et al.*, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2005; SILVA, A. *et al.*, 2015; SILVA, R. *et al.* 2014, 2016), incluindo também pesquisas com finalidade forense (ASSIS *et al.*, 2017; COSTA, B. *et al.*, 2020; COSTA, C. *et al.*, 2020).

Dentro dessa perspectiva, o objetivo deste artigo é abordar metodologias e materiais inovadores para revelação de impressões digitais latentes aplicadas em superfícies de aço inoxidável com base na eletrodeposição de filmes dos polímeros condutores polipirrol (PPy) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), a partir dos seus respectivos monômeros, pirrol (Py) e de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT), de acordo com as reações de polimerização ilustradas na Figura 2.

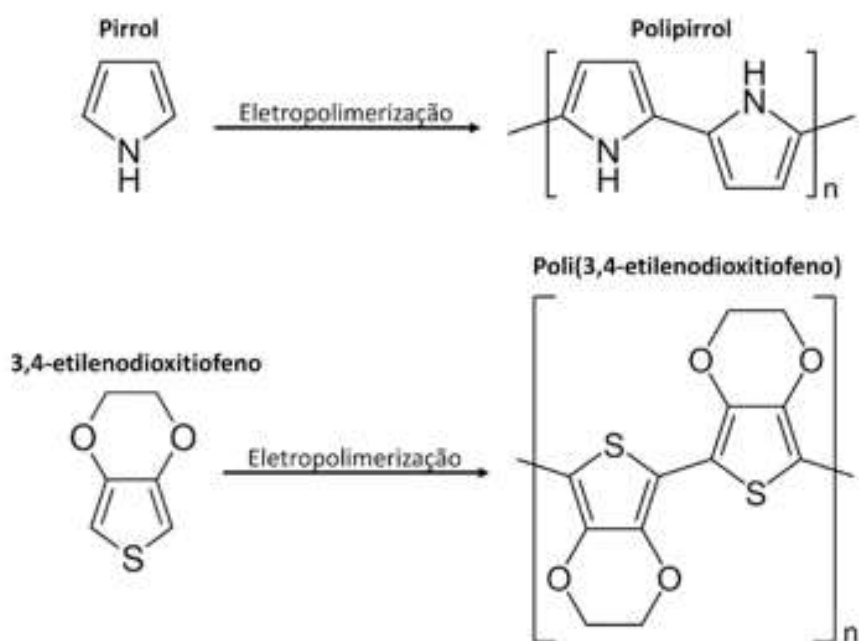


Figura 2 – Reações de polimerização do PPy e do PEDOT a partir dos seus respectivos monômeros estruturais.

Fonte: os autores.

A Eletroquímica Forense tem sido extensivamente relatada como uma ferramenta analítica vantajosa em virtude da sua sensibilidade, seletividade e potencial de adaptação a dispositivos portáteis, especialmente no que tange a sensores eletroquímicos aplicados na detecção qualitativa e quantitativa de drogas de abuso e de outras substâncias de interesse forense (ELBARDISY *et al.*, 2019). No presente artigo, técnicas eletroquímicas são empregadas na síntese de materiais reveladores para impressões digitais latentes, demonstrando mais um ramo da Eletroquímica Forense e o seu potencial promissor na produção de provas judiciais.

2 METODOLOGIA

2.1 SUPERFÍCIES E AMOSTRAGEM

Placas de aço inoxidável ferrítico, classe 430 (UNS S43000), medindo 3,5 x 2,0 cm e 0,9 mm de espessura, foram utilizadas como superfícies de trabalho, onde foi delimitada uma superfície eletro-

quimicamente ativa de 4 cm² para aplicação das impressões digitais, utilizando-se fita adesiva isolante (3M[®]). Com o objetivo de remover impurezas, previamente à aplicação das impressões digitais, as placas foram imersas em álcool isopropílico por 20 minutos e secas à temperatura ambiente.

De forma livre e esclarecida, quatro indivíduos foram convidados a doar suas impressões digitais de um mesmo dedo, produzindo 25 repetições de amostra para cada doador. Ao todo, 100 impressões digitais foram submetidas à revelação através da deposição eletroquímica de polímeros condutores. Antes da coleta, os doadores lavaram as suas mãos com água e detergente e as secaram gentilmente com toalhas de papel. Após a lavagem, os doadores esfregaram os dedos em partes oleosas do corpo, como as regiões retro auricular, testa e nariz, para garantir a deposição de uma impressão digital sebácea, e então aplicaram suas impressões digitais nas placas de aço por contato da polpa dos dedos das mãos com a superfície durante cerca de 2 segundos, exercendo uma pressão mínima (SEARS *et al.*, 2012). As impressões digitais coletadas foram armazenadas em recipiente fechado e em condições ambientais até o processo de revelação das impressões digitais.

2.2 MATERIAIS E INSTRUMENTAÇÃO

Para síntese dos filmes poliméricos, foram utilizados monômeros de pirrol (Py) e de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) fabricados pela Sigma-Aldrich. Como eletrólito, foi usado perclorato de lítio (LiClO₄) fornecido pela Vetec. Os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 com o programa de aquisição de dados GPES (versão 4.9 007). Para análise e tratamento dos dados, foi utilizado o programa Origin 6.0.

As imagens obtidas a partir das impressões digitais reveladas foram fotografadas em alta resolução sob iluminação especial e analisadas segundo protocolos internacionais por meio do software Griaule[®] Forensic Fingerprint 2011, em colaboração científica com o Instituto Nacional de Criminalística da Polícia Federal (HUTCHINS, 2012; OLSEN; LEE, 2001).

2.2 ELETRODEPOSIÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Em um sistema eletroquímico composto por um conjunto de eletrodos dispostos em uma célula de compartimento único, filmes poliméricos de PPy e PEDOT foram eletrodepositados nas placas de aço para revelação das impressões digitais latentes utilizando-se uma solução aquosa constituída de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 como eletrólito e de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de monômeros de EDOT ou Py.

Os filmes poliméricos foram eletrodepositados por cronoamperometria com potencial elétrico (E) constante de $0,75 \text{ V}$ para o PPy e de $0,90 \text{ V}$ para o PEDOT versus $\text{Ag/AgCl} (\text{KCl}_{\text{sat}})$, aplicado como eletrodo de referência no sistema, sendo utilizado um contra eletrodo de platina em ambos os casos. O tempo de cada experimento variou de 60 a 180 s, de acordo com o polímero empregado, em solução eletrolítica não agitada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando as alterações na composição das impressões digitais ao longo do tempo, neste estudo as impressões digitais foram aplicadas em superfícies de aço inoxidável e reveladas considerando os lapsos temporais de 24 horas e 7 dias.

As curvas cronoamperométricas obtidas durante a eletrodeposição de filmes de PPy e PEDOT sobre impressões digitais latentes de 24 horas e 7 dias, juntamente com as suas respectivas imagens datiloscópicas, são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

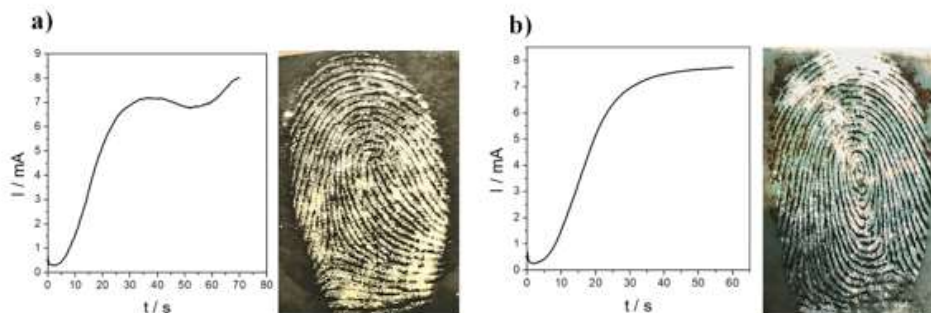


Figura 3 – Curvas cronoamperométricas e impressões digitais de 24 horas (a) e 7 dias (b) reveladas por eletrodeposição de PPy com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Py em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 e potencial de $0,75 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl durante 70 s (a) e 60 s (b).

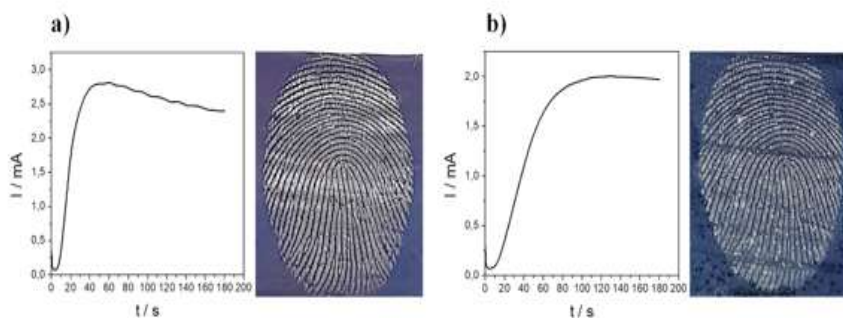


Figura 4 – Curvas cronoamperométricas e impressões digitais de 24 horas (a) e 7 dias (b) reveladas por eletrodeposição de PEDOT com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ EDOT em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ LiClO_4 e potencial de $0,90 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 180 s. Adaptado a partir de COSTA, C. *et al.* (2020) com permissão da Elsevier (direitos autorais 2020 Elsevier).

Levando em consideração que a morfologia final do material depende diretamente do método de eletrodeposição, a aplicação do filme polimérico vai sugerir qual método será escolhido para síntese. No método potencioestático, em virtude do salto de potencial aplicado no início do processo, há formação de menor quantidade de oligômeros solúveis, promovendo um crescimento instantâneo do filme sobre a superfície do eletrodo (COSNIER; KARYAKIN, 2010). Nesse estudo, todos os processos de eletrodeposição formaram filmes poliméricos insolúveis na solução de trabalho e que se desenvolveram sobre a superfície metálica de forma aderente e uniforme. Os filmes também se mostraram quimicamente estáveis à oxidação atmosférica, o que se constitui em uma grande vantagem quanto ao armazenamento de contraprovas e a manutenção da cadeia de custódia em procedimentos forenses.

Visando avaliar o desempenho e a reprodutibilidade do processo de eletrodeposição na revelação de impressões digitais, utilizamos o sistema de classificação elaborado por Bandey *et al.* (2004), composto por uma escala de notas de cinco níveis descrita na Tabela 1.

| Nota | Nível de detalhes |
|------|---|
| 0 | Não há revelação |
| 1 | Revelação fraca: há sinais de contato, mas sem detalhes das cristas. |
| 2 | Revelação limitada: observa-se até 1/3 dos detalhes das cristas, mas não podem ser usadas para fins de identificação. |
| 3 | Revelação forte: observa-se entre 1/3 e 2/3 dos detalhes das cristas, com impressão digital identificável. |
| 4 | Revelação muito forte: detalhes completos das cristas, com impressão digital identificável. |

Tabela 1 - Escala de classificação de impressões digitais reveladas (BANDEY, 2004).

Sendo assim, após revelação, fotografia e análise com o software forense, foi atribuída uma nota à cada imagem datiloscópica produzida, a qual variou conforme a quantidade de minúcias papiloscópicas evidenciadas, levando em consideração o fluxo contínuo das cristas e as características individualizadoras evidenciadas. Dentre as impressões digitais analisadas neste estudo, 85% dos resultados receberam as notas 3 e 4, com revelações fortes e muito fortes, mostrando marcas identificáveis com mais de 1/3 dos detalhes das cristas evidentes. Outra observação importante é que, mesmo na fase inicial dos estudos, nenhum experimento gerou resultado com nota 0 ou 1, o que demonstra o caráter promissor da técnica. Portanto, através da avaliação dos resultados pelo sistema de classificação de Bandey e considerando o número de repetições de cada amostra, foi possível assegurar a reprodutibilidade do método eletroquímico para a revelação de impressões digitais.

Na análise das imagens resultantes da revelação, foi utilizado o programa Griaule Forensic Fingerprint 2011, que permite o aprimoramento, edição, estudo e visualização dos principais detalhes. Em todos os resultados, foi possível identificar as características individualizadoras das impressões digitais, incluindo a determinação do tipo fundamental (arco, presilha interna ou externa e verticilo), além das minúcias papiloscópicas, como: núcleos, deltas, fins de linha, bifurcações, ilhotas, pontos e poros sudoríparos. No processo de identificação biométrica, a determinação das minúcias de uma impressão digital é um procedimento imprescindível para o seu reconhecimento e classificação, proporcionando a segurança técnica necessária para a análise e o exame de confronto biométrico. As figuras a seguir apresentam as ima-

gens analisadas para impressões digitais de 24 horas e 7 dias reveladas com filmes de PPy (Figura 5) e de PEDOT (Figura 6), com identificação das minúcias de acordo com a legenda: fim de linha (vermelho), bifurcação (verde), núcleo (círculo azul) e delta (triângulo azul).

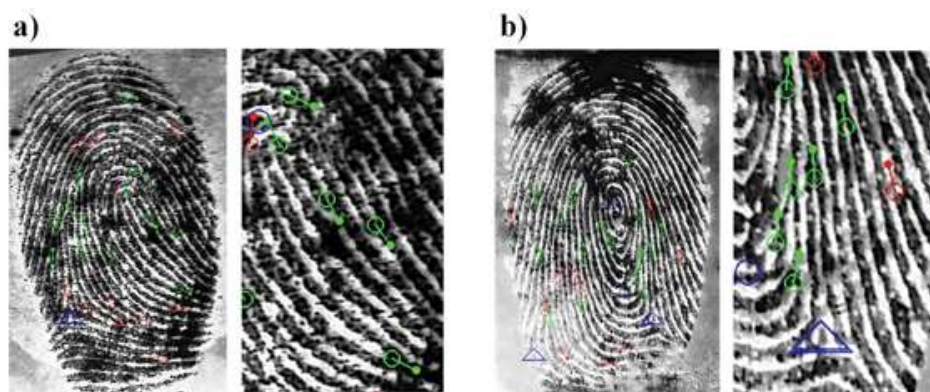


Figura 5 – Impressões digitais de 24 horas (a) e 7 dias (b), com detalhe ampliado, reveladas com PPy e analisadas com software forense, apresentando 26 e 30 minúcias, respectivamente.

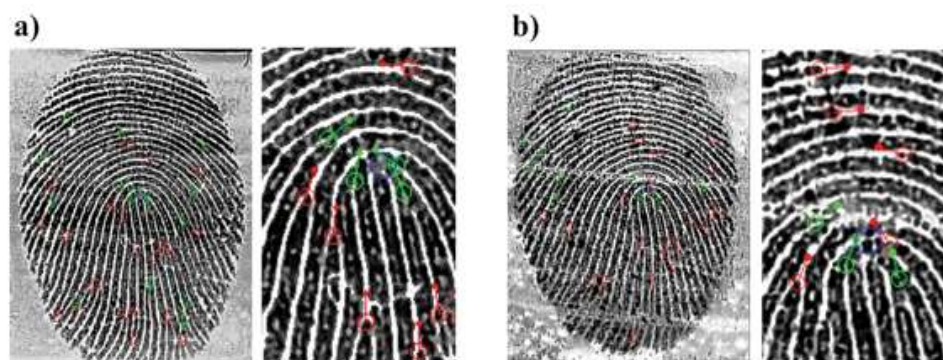


Figura 6 – Impressões digitais de 24 horas (a) e 7 dias (b), com detalhe ampliado, reveladas com PEDOT e analisadas com software forense, apresentando 38 e 33 minúcias, respectivamente.

Estudos comprovam que, após a aplicação da impressão digital na superfície, os seus componentes estão sujeitos a processos de degradação que resultam em alterações na composição química das impressões digitais com o passar do tempo. Cadd e colaboradores (2015), por exemplo, relatam uma perda de massa nas cristas das impressões digitais de até 85% após 2 semanas, o que está relacionado diretamente à evaporação da água. Sobre a camada lipídica isolante, observaram também que ácidos graxos saturados permanecem relativamente está-

veis ao longo do tempo, e que os insaturados apresentam decréscimo de concentração em virtude de reações de hidrogenação para cadeias saturadas ou por oxidação à peróxidos, aldeídos e cetonas. É importante observar também que esses processos de degradação podem ser acentuados a depender dos fatores ambientais, como temperatura e humidade (CADD *et al.*, 2015).

Os resultados mostraram que o método eletroquímico foi eficiente para revelação de impressões digitais recentes e antigas, ou seja, reveladas após 24 horas e 7 dias, respectivamente, de sua aplicação na superfície metálica, resultado em revelações que abrangeram toda a extensão da impressão digital, com contraste satisfatório entre as cristas e o filme polimérico. O sucesso do método eletroquímico em impressões digitais antigas pode ser explicado pela diminuição do tamanho das cristas em altura e largura ocasionada pelos processos de degradação, compactando-as e expondo, dessa forma, mais superfície eletroquimicamente ativa susceptível à deposição do polímero condutor. Em contrapartida, o envelhecimento das impressões digitais latentes se apresenta como uma desvantagem para os métodos convencionais de revelação, como pó e cianoacrilato, que possuem afinidade com os componentes da impressão digital (YAMASHITA; FRENCH, 2012).

Quando comparado aos métodos comerciais de revelação de impressões digitais, o método eletroquímico apresenta baixo custo, levando-se em consideração a utilização de uma fonte de tensão portátil e o preço dos insumos (reagentes, vidraria e eletrodos). A toxicidade também é outra questão que merece ser considerada. No método do pó, a desvantagem mais flagrante é o sopro de poeira, porque a maioria das substâncias químicas usadas nesse método é tóxica. Os ésteres de cianoacrilato líquido e seus vapores são altamente tóxicos, podendo causar danos agudos à pele, olhos e membranas mucosas (FUNG *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 1989). A utilização dos polímeros condutores PPy e PEDOT para revelação de impressões digitais não acarreta tais problemas, uma vez que o experimento transcorre no sistema eletroquímico de pequenas proporções, em meio aquoso, sem desprendimento de vapores tóxicos, além de serem comprovadamente materiais de baixa toxicidade (GREEN *et al.*, 2008; ROZLOSNIK, 2009; WANG *et al.*, 2004).

Os filmes poliméricos utilizados nesse estudo apresentaram excelente estabilidade química frente à oxidação atmosférica. Impressões digitais reveladas por eletrodeposição no início deste estudo permaneceram custodiadas por mais de 1 ano em condições ambiente e ainda guardam as mesmas características físicas (visuais) apresentadas inicialmente, ou seja, em condições de uso para fins de identificação.

Outra vantagem dos polímeros condutores como reveladores de impressões digitais está no incremento da fluorescência. Os compostos insaturados que compõem a impressão digital passam por vários processos de redução e oxidação, removendo a porção insaturada, e conseqüentemente, os possíveis alvos para reagentes de revelação com componentes fluorescentes (CADD *et al.*, 2015). No caso dos polímeros condutores, pela sua própria natureza química, sua estrutura química pode ancorar substituintes fluorescentes e esta combinação não será prejudicada pela degradação da camada lipídica isolante, dado que o alvo da eletrodeposição é a superfície metálica. Tal estratégia, inclusive, vem sendo alvo de estudos no grupo de pesquisa em Eletroquímica da UFAL, incluindo especialmente o desenvolvimento de monômeros fluorescentes e estratégias experimentais com aplicação forense, dentre outras (COSTA, C. *et al.*, 2020; NOGUEIRA *et al.*, 2019).

No tocante à operacionalização do método, nosso grupo de pesquisa, em parceria com outros pesquisadores, tem se debruçado no desenvolvimento de estratégias metodológicas objetivando a aplicação do método eletroquímico em grandes superfícies metálicas, como armas longas por exemplo, ou objetos metálicos fixos que não possam ser inseridos dentro do sistema eletroquímico inicialmente proposto.

4. CONCLUSÃO

As impressões digitais reveladas pelo método eletroquímico apresentaram excelente contraste e nitidez, de acordo com a classificação proposta e a análise informatizada das imagens, mostrando-se aptas a procedimentos de biometria forense.

O método eletroquímico se mostrou eficiente, reprodutível, rápido, de baixo custo e baixa toxicidade, revelando tanto impressões

digitais recentes (24 horas) quanto envelhecidas (7 dias), apresentando-se, dessa forma, vantajoso frente aos reveladores convencionais.

Todos os processos de eletrodeposição formaram filmes poliméricos insolúveis na solução de trabalho e que se desenvolveram sobre a superfície metálica de forma aderente e uniforme. Dessa forma, o revestimento polimérico eletrocromico pode ampliar a longevidade da prova material.

A aplicação prática do processo de eletrodeposição de polímeros condutores na revelação de impressões digitais latentes é um conceito novo em Química Forense e ainda não disponível no mercado. Logo, os recentes avanços nessa área sugerem fortemente que ainda há muito a ser explorado.

CONFORMIDADE COM OS PADRÕES ÉTICOS

Os autores são responsáveis por garantir que a saúde e a privacidade dos indivíduos participantes deste estudo sejam protegidas de acordo com as diretrizes e normas regulamentadoras de pesquisas envolvendo seres humanos. Os doadores concordaram em fazer parte deste estudo de forma voluntária e esclarecida. Através da leitura e assinatura de um Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, os doadores entenderam todos os benefícios e eventuais riscos associados a este estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento FAPEAL, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro, ao Prof. A. R. Hillman (Universidade de Leicester, Reino Unido) pelas importantes discussões durante as etapas iniciais deste estudo, ao Perito Criminal Federal L. G. B. Cocentino pela contribuição nas análises dos resultados, à Polícia Federal, em especial ao Instituto Nacional de Criminalística (INC/DITEC/PF) pela colaboração científica e à Academia Nacional de Polícia (ANP/DGP/PF) pelo reconhecimento do interesse institucional desta pesquisa.

ALEXANDRO MANGUEIRA LIMA DE ASSIS

PERITO CRIMINAL FEDERAL DA POLÍCIA FEDERAL.
GRADUADO EM FARMÁCIA PELA UFPB, MESTRE EM
GENÉTICA E ESPECIALISTA EM GENÉTICA FORENSE PELA
UFAL. ATUALMENTE É DOUTORANDO DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA DA UFAL.
E-MAIL: ALEX.AMLA@PF.GOV.BR

CRISTIANE VIEIRA COSTA

TÉCNICA DE LABORATÓRIO DO INSTITUTO DE QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA DA UFAL. BACHAREL EM QUÍMICA PELA
UFAL E MESTRANDA NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA DA UFAL.
E-MAIL: CRISTIANE.COSTA@IQB.UFAL.BR

ADRIANA SANTOS RIBEIRO

PROFESSORA ASSOCIADA E ORIENTADORA DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA E
EM MATERIAIS DA UFAL. GRADUADA EM ENGENHARIA
QUÍMICA E MESTRE EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA PELA
UFAL, COM DOUTORADO EM QUÍMICA PELA UNIVERSIDADE
DE CAMPINAS E PÓS-DOUTORADO PELA UNIVERSIDADE DE
LOUGHBOROUGH NO REINO UNIDO.
E-MAIL: ARIBEIRO@QUI.UFAL.BR

FORENSIC ELECTROCHEMISTRY APPLIED IN THE DEVELOPMENT OF LATENT FINGERPRINTS

ABSTRACT

Latent fingerprints collected at crime scenes are frequent and relevant evidences to police investigations, however, there are still low success rates in terms of the quality of their development with conventional techniques, especially in the case of metallic surfaces. In this context, the work presents a strategy for developing latent fingerprints by the electrodeposition of conducting polymers on metallic surfaces, considered as a promising methodology for Forensic Chemistry. The results showed complete details of the papillary ridges and fully identifiable fingerprints, showing that it is a simple, efficient, inexpensive and low toxicity methodology.

KEYWORDS: Forensic Sciences. Forensic Chemistry. Conducting Polymers. Forensic Electrochemistry. Fingerprints. Human Identification.

ELECTROQUÍMICA FORENSE APLICADA EN EL DESARROLLO DE HUELLAS DIGITALES LATENTES

RESUMEN

Las huellas digitales latentes recolectadas en la escena del crimen son rastros frecuentes y relevantes para las investigaciones policiales, sin embargo, todavía hay bajas tasas de éxito en términos de la calidad de su desarrollo con técnicas convencionales, especialmente en el caso de superficies metálicas. En este contexto, el trabajo presenta una estrategia para desarrollar huellas digitales latentes a través de la electrodeposición de polímeros conductores en superficies metálicas, considerada como una metodología prometedora para la Química Forense. Los resultados mostraron detalles completos de las crestas papilares y huellas digitales completamente identificables, lo que demuestra que es una metodología simple, eficiente, económica y de baja toxicidad.

PALABRAS-CLAVE: Ciencias Forenses. Química Forense. Polímeros Conductores. Electroquímica Forense. Huellas Digitales. Identificación Humana.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. K. A. *et al.* A magenta polypyrrole derivatised with Methyl Red azo dye: synthesis and spectroelectrochemical characterisation. *Electrochimica Acta*, v. 240, p. 239–249, 2017.
- ASSIS, A. M. L. *et al.* Materiais Inovadores para Revelação de Impressões Digitais. *Perícia Federal*, v. 40, p. 10–14, 2017.
- BANDEY, H. L. Fingerprint Development and Imaging Newsletter: Special Edition. HOSDB Investigation, Enforcement and Protection Sector, v. 54/04, p. 1–12, 2004.
- BERESFORD, A. L. *et al.* Comparative Study of Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints with Existing Development Techniques. *J Forensic Sci*, v. 57, n. 1, p. 93–102, 2012.
- BERESFORD, A. L.; HILLMAN, A. R. Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces. *Anal. Chem.*, v. 82, n. 2, p. 483–486, 2010.
- BERSELLINI, C. *et al.* Development of Latent Fingerprints on Metallic Surfaces Using Electropolymerization Processes.

- Journal of Forensic Sciences, v. 46, n. 4, p. 871–877, 2001.
- BROWN, R. M.; HILLMAN, A. R. Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Phys. Chem.*, v. 14, p. 8653–8661, 2012.
- CADD, S. *et al.* Science and Justice Fingerprint composition and aging: A literature review. *Science & Justice*, 2015.
- COSNIER, S.; KARYAKIN, A. Electropolymerization - Concepts, Materials and Applications. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2010.
- COSTA, B. M. F. *et al.* SATS@CdTe hierarchical structures emitting green to red colors developed for latent fingerprint applications. *Dyes and Pigments*, v. 180, n. January, p. 108483, 2020.
- COSTA, C. V. *et al.* Bilayer systems based on conjugated polymers for fluorescence development of latent fingerprints on stainless steel. *Synthetic Metals*, v. 262, n. February, p. 116347, 2020.
- ELBARDISY, H. M. *et al.* Forensic Electrochemistry: The Electroanalytical Sensing of Mephedrone Metabolites. *ACS Omega*, v. 4, n. 1, p. 1947–1954, 2019.
- FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*, v. 11, 2000.
- FIGINI, A. R. L. Identificação Humana. 2. ed. Campinas: Millennium, 2006.
- FIGINI, A. R. L. Datiloscopia e revelação de impressões digitais. 1. ed. Campinas: Millennium, 2012.
- FUNG, T. C. *et al.* Investigation of hydrogen cyanide generation from the cyanoacrylate fuming process used for latent fingermark detection. *Forensic Science International*, v. 212, n. 1–3, p. 143–149, 2011.
- GIROD, A.; RAMOTOWSKI, R.; WEYERMANN, C. Composition of fingermark residue: A qualitative and quantitative review. *Forensic Science International*, v. 223, n. 1–3, p. 10–24, 2012.
- GREEN, R. A. *et al.* Conducting polymers for neural interfaces: Challenges in developing an effective long-term implant.

- Biomaterials, v. 29, n. 24–25, p. 3393–3399, 2008.
- HUTCHINS, L. A. Systems of Friction Ridge Classification. In: The Fingerprint Sourcebook. 1. ed. USA: National Institute of Justice, 2012.
- LEE, H. C. *et al.* Effect of Presumptive Test, Latent Fingerprint and Some Other Reagents and Materials on Subsequent Serological Identification, Genetic Marker and DNA Testing in Bloodstains. *Journal of Forensic Identification* 1, v. 39, n. 6, p. 339–358, 1989.
- LEE, H. C.; LADD, C. Preservation and Collection of Biological Evidence. *Croatian Medical Journal*, v. 42, n. 3, p. 225–228, 2001.
- LI, K. *et al.* Nanoplasmonic imaging of latent fingerprints and identification of cocaine. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 52, n. 44, p. 11542–11545, 2013.
- NOGUEIRA, F. *et al.* Transmissive to Dark Electrochromic and Fluorescent Device Based on Poly(fluorene-bisthiophene) Derivative. *J. Braz. Chem. Soc*, v. 30, n. 12, p. 2702–2711, 2019.
- OLSEN, R. D.; LEE, H. C. Identification of Latent Prints. In: *Advances in fingerprint Technology*. 2. ed. Washington DC: CRC Press, 2001.
- RIBEIRO, A. S. *et al.* Characterization by Atomic Force Microscopy of Electrodeposited Films of Polypyrrole. *Microsc Microanal*, v. 11, p. 146–149, 2005.
- ROZLOSNIK, N. New directions in medical biosensors employing poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) derivative-based electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 395, n. 3, p. 637–645, 2009.
- SAPSTEAD, R. M. *et al.* Nanoscale control of interfacial processes for latent fingerprint enhancement. *Faraday Discuss.*, v. 164, p. 391–410, 2013.
- SAPSTEAD, R. M.; CORDEN, N.; HILLMAN, A. R. Latent fingerprint enhancement via conducting electrochromic copolymer films of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene on stainless steel. *Electrochimica Acta*, v. 162, p. 119–128, 2015.

- SEARS, V. G. *et al.* A methodology for finger mark research. *Science & Justice*, v. 52, n. 3, p. 145–160, 2012.
- SILVA, A. J. C. *et al.* Copolymerisation as a way to enhance the electrochromic properties of an alkylthiophene oligomer and a pyrrole derivative: copolymer of 3,3 dihexyl-2,2 :5 ,2 :5 ,2 -quaterthiophene with (R)-(-)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 134, p. 122–132, 2015.
- SILVA, R. C. *et al.* Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organic modified clay. *RSC Advances*, v. 4, p. 14948–14955, 2014.
- SILVA, R. C. *et al.* Electrochromic Properties of Polyaniline-Based Hybrid Organic/Inorganic Materials. v. 27, n. 10, p. 1847–1857, 2016.
- SODHI, G. S.; KAUR, J. Powder method for detecting latent fingerprints: A review. *Forensic Science International*, v. 120, n. 3, p. 172–176, 2001.
- VELHO, J. A.; COSTA, K. A.; DAMASCENO, C. T. M. *Locais de Crime - dos vestígios à dinâmica criminoso*. 1. ed. Campinas: Millennium, 2013.
- WANG, M. *et al.* Fluorescent Nanomaterials for the Development of Latent Fingerprints in Forensic Sciences. *Adv. Funct. Mater.*, v. 27, n. 1606243, 2017.
- WANG, X. *et al.* Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 68, n. 3, p. 411–422, 2004.
- WOLFART, F. *et al.* Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. *J Solid State Electrochem*, v. 21, n. 9, p. 2489–2515, 2017.
- YAMASHITA, B.; FRENCH, M. Latent Print Development. In: *The Fingerprint Sourcebook*. 1. ed. Washington DC: National Institute of Justice, 2012. p. 155–222.

