



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA



Aplicação de materiais híbridos baseados em polianilina na química forense: Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas.

Lillia Iamar Leite Maciel Gama

Maceió, AL / 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA



Aplicação de materiais híbridos baseados em polianilina na química forense: Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas.

Lillia Iamar Leite Maciel Gama

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de graduada em Química Licenciatura.

Orientadora: Prof^a Dr^a. **Adriana Santos Ribeiro**

Coorientadora: Dr^a. **Rosanny Christhinny da Silva**

Maceió, AL / 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Membros da Banca Avaliadora do Trabalho de Conclusão de Curso de **Lillia Iamar Leite Maciel Gama**, apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 28 de fevereiro de 2019.

Comissão avaliadora:

Assinatura:

(Prof(a) Dr^a. **Adriana Santos Ribeiro** / Orientadora, IQB - UFAL)

Assinatura:

(Prof(a) Dr^a. **Rosanny Christhinny da Silva** / Coorientadora, IF Baiano)

Assinatura:

(Prof(a) Dr^a. **Cintya D' Angeles do Espirito Santo Barbosa** / IQB - UFAL)

Assinatura:

(Prof. Dr^o. **Fred Augusto Ribeiro Nogueira** / IFAL)

*Dedico este trabalho á minha mãe Tania
Leite Maciel Gama e ao meu pai
Joaquim Roque Maciel Gama (in
memoriam).*

Agradeço,

Á Deus, por iluminar e proteger o meu caminho;

Á minha mãe pelo amor, dedicação e princípios ensinados;

Aos meus avôs Quitéria e José Lopes, pelo incentivo e apoio (In memoriam);

Á Professora Dr^a Adriana Santos Ribeiro, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer deste trabalho, confiança, paciência e a oportunidade;

Á Co-orientadora Dr^a Rosanny Christhinny da Silva, por tudo que me ensinou, pela paciência e incentivo;

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Eletroquímica, em especial aos colegas do grupo Polímeros, pelas trocas de conhecimentos, experiências, ajuda e paciência;

Aos meus amigos de graduação, Íris Correia, Sarah Morais e Maryanna Shining pelo carinho, conselhos, incentivo e apoio;

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia;

Aos meus familiares e amigos, Patrícia Maciel, Fernanda Maciel, Uylla Lopes, Jordy Lopes, Gorette Maciel, Firmo Maciel, Dayse Hipper, Anny Rose, Teodora Maciel, Walkiria Reis, Julio Martins, Wilianne Rodrigues pela ajuda e o apoio concedido.

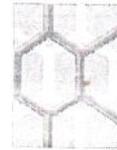
A todos que colaborou com suor sebáceo para a realização deste trabalho, Sarah, Jorge, Nicholas, Fred, Leonardo, Rosanny, Natali, Luiz e Erivaldo;

Ao conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq e a UFAL pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram na minha formação intelectual e pessoal.

*Tempere-nos no fogo, e
ficaremos mais fortes. Quando
sofremos, sobrevivemos.*

Cassandra Clare



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 28/01/2019
2. Aluno / matrícula: LILLIA IAMAR LEITE MACIEL GAMA J3230458
3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: ADRIANA SANTOS RIBEIRO / IQB
ROSANNY CHRISTHINNY DASILVA / IF BAIANO
4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):
- | | |
|--|-------------------|
| <u>ADRIANA SANTOS RIBEIRO</u> (Presidente) | Nota: <u>10,0</u> |
| <u>ROSANNY CHRISTHINNY DASILVA</u> (1º avaliador) | Nota: <u>10,0</u> |
| <u>CINTYA D'ANGELES DO E.S. BARBOSA</u> (2º avaliador) | Nota: <u>10,0</u> |
| <u>FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA</u> (3º avaliador) | Nota: <u>10,0</u> |
5. Título do Trabalho: APLICAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM POLIANILINA NA QUÍMICA FORENSE: REVELAÇÃO DE IMPRESSÕES DIGITAIS LATENTES EM SUPERFÍCIES METÁLICAS
6. Local: SALA DE AULAS DO PPGQB
7. Apresentação: Horário início: 14:06h Horário final: 14:41h
Arguição: Horário início: 14:43h Horário final: 15:53h
8. Nota final:

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de _____ minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por _____ minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES - mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação

NÃO APROVADO.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 28 de Janeiro de 2019.

Presidente: Adriana S. R.

1º Avaliador: Rosanny Christhinny da Silva

2º Avaliador: Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

3º Avaliador: Fred Augusto Ribeiro N.

Candidato: _____

RESUMO

Desde o surgimento da civilização a utilização dos conhecimentos científicos para a análise de provas de crimes. O uso de conhecimentos químicos na elucidação de crimes é datado no fim do século XVII. A revelação de impressões digitais é uma forma essencial de identificar indivíduos. Muitas vezes, estas podem ser as únicas evidências disponíveis em locais de crime uma vez que elas são deixadas em diversas superfícies, resultando em numerosas oportunidades de identificação humana. Neste trabalho relata a síntese eletroquímica sobre superfícies metálicas (aço inoxidável, cartucho de bala e faca) como uma metodologia alternativa para visualização de impressões digitais latentes. A técnica explora o depósito sebáceo da impressão digital como uma máscara de isolamento (*template*), de modo que os processos eletroquímicos de deposição só podem atuar em áreas livres de gordura na superfície metálica, ou seja, entre os cumes do depósito de impressões digitais. O resultado é uma imagem em negativo da impressão digital. As impressões digitais foram depositadas sobre as superfícies de aço inoxidável, arma branca (faca) e cartucho de munição, por um sistema contendo Pt, como contra eletrodo e Ag/AgCl, como referência, imersos em uma solução ácida de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o monômero anilina $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se potencial de $0,8 \text{ V}$ e variando o tempo de deposição entre 20 a 35 segundos, para o copolímero feito com uma solução ácida de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o monômero anilina $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e Luminol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, o polímero e o copolímero foram depositados eletroquimicamente através de cronoamperometria, a fim de se obter filmes com espessuras adequadas para se obter um bom contraste visual entre o depósito e a impressão digital latente. A bicamada feita de polianilina (1^{a} camada) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e dansilglicina (2^{a} camada), $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, em eletrólito de acetonitrila (CH_3CN) e perclorato de lítio (LiClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando a técnica de voltametria cíclica, oxidando de $0,0 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$ e, posteriormente, sendo reduzido para $-3,0 \text{ V}$ com uma velocidade de 20 mV s^{-1} . Foi possível visualizar impressões digitais latentes depositadas sobre uma superfície de aço inoxidável, arma branca (faca) e cartucho de munição através de métodos eletroquímicos, com conseqüente formação de filmes de polianilina com características eletrocromicas e copolímeros com propriedades fluorescentes.

Palavras-chave: Polímeros conjugados, eletrocromismo, copolímero, impressões digitais.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas e Siglas	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
1. Introdução	15
1.1. Polímeros conjugados	16
1.2. Polianilina	19
1.2.1 Polimerização da anilina	20
1.2.2 Eletrocromismo	23
1.3. Luminol	23
1.3.1. A reação quimiluminescente do luminol	24
1.3.2. Copolímero poli(anilina-co-luminol)	26
1.4. Materiais híbridos	30
1.5. Copolímero	30
1.6. Química Forense/ Criminalística	32
1.6.1 Revelação de impressões digitais	34
1.6.2 Técnicas utilizadas na revelação de impressões digitais.	39
2. Objetivos	48
2.1. Objetivos Gerais	48
2.2. Objetivos Específicos	48
3. Metodologia	49

3.1. Materiais e reagentes	49
3.1.1. Materiais	49
3.1.2. Reagentes	49
3.1.3. Equipamentos	49
3.2. Preparações auxiliares	49
3.2.1. Destilação da Anilina	49
3.2.2. Deposição das impressões digitais latentes	50
3.2.3. Limpeza dos eletrodos cartuchos de balas	50
3.2.4. Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo	51
3.2.5. Limpeza dos eletrodos de trabalho aços inoxidável	51
3.2.6. Limpeza dos eletrodos de trabalho facas	52
3.2.7 Solução reveladora das placas contendo o copolímero Poli(anilina-co-luminol)	52
3.3. Eletrodeposição dos filmes de anilina/polianilina (PAni)	52
3.4. Caracterização eletroquímica dos filmes de PAni	54
3.5. Eletrodeposição dos filmes de PAni sobre munição de arma de fogo (cartuchos de bala) e arma branca (facas)	54
3.6. Eletrodeposição dos filmes de Luminol	54
3.6.1. Eletrodeposição dos filmes de Luminol e Anilina	54
3.7. Eletrodeposição dos filmes de anilina com dansilglicina (Bicamada)	55
4. Resultados e Discussões	56
4.1. Eletrodeposição da anilina/polianilina (PAni)	56
4.2. Caracterização eletroquímica dos filmes de PAni	62
4.3. Eletrodeposição dos filmes de PAni sobre munição de arma de fogo	66

(cartuchos de bala) e arma branca (facas).	
4.4. Revelação utilizando Luminol	72
4.5. Eletrodeposição dos filmes de anilina e luminol/Poli(anilina-co-luminol)	76
4.6. Revelação utilizando PAni e dansilglicina na forma de bicamada.	78
5. Conclusões	81
6. Referências Bibliográficas	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PICs - Polímeros condutores intrínsecos
- PECs - Polímeros condutores extrínsecos
- ITO - Óxido de Índio dopado com Estanho
- LCD - *Liquid Crystal Display*
- OLEDs - Organic Light Emitting Diodes
- UV - Ultra Violeta
- VC - Voltametria Cíclica
- PAni - Polianilina
- LEB - Leucoesmeraldina
- PEB - Protoesmeraldina
- BE - Base esmeraldina
- SE - Sal esmeraldina
- PNB - Pernigranilina
- QL - Quimiluminescentes
- A - Ampère
- Ag/AgCl - Eletrodo de referência prata cloreto de prata
- Cm - Centímetros
- E- Potencial
- mA* - Miliampère
- mL* – Mililitro
- μ L - Microlitros
- Pt - Platina
- V - Volts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura das cadeias poliméricas.	15
Figura 2. Exemplos de polímeros utilizados na indústria.	16
Figura 3. Estrutura de polímeros conjugados: Poliacetileno – PA, Polianilina – PANi, Polipirrol – PP, Politiofeno – PT e Poli(p-fenileno-vinileno) – PPV.	18
Figura 4. Escala de condução elétrica para alguns materiais.	18
Figura 5. Forma estrutural geral da PANi não dopada mostrando as formas reduzida (y) e oxidada (1-y).	20
Figura 6. Estados de oxidação da anilina e suas respectivas cores	21
Figura 7. Voltamograma cíclico típico da polianilina, apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação (HCl 1.0 mol.L ⁻¹ , 50 mV.s ⁻¹).	22
Figura 8. Síntese do luminol.	24
Figura 9. Oxidação quimiluminescente do luminol em meio aquoso alcalino.	25
Figura 10. Proposta do mecanismo de reação quimiluminescente do luminol em meio alcalino, utilizando peróxido de hidrogênio.	26
Figura 11. Representação estrutural da Anilina (a) e Luminol (b).	27
Figura 12. Luminol desprotonado.	27
Figura 13. Copolimerização do copolímero poli(anilina-co-luminol).	28
Figura 14. Estrutura molecular do derivado de dansila (A), sendo R um grupo funcional, Cloreto de Dansila (B) e Dansilglicina (C).	29
Figura 15. Os quatro tipos de copolímeros, (a) Aleatório, (b) Alternado, (c) Em bloco e (d) Grafitizados.	31
Figura 16. (a) Datiloscopia, (b) Quiroscopia e (c) Podoscopia.	35

- Figura 17.** Cristas e vales em uma imagem de impressão digital. **36**
- Figura 18.** Tipos de vestígios que podem ser deixados nas cenas de crimes: (a) Moldadas, (b) Impressos e (c) Latentes. **36**
- Figura 19.** Tipos fundamentais de digitais e os tipos de minúcias. **37**
- Figura 20.** Técnica do pó sendo aplicada. **40**
- Figura 21.** Alguns pós coloridos. **41**
- Figura 22.** Impressões digitais reveladas com vapor de iodo. **42**
- Figura 23.** Impressão digital revelada com ninidrina em papel. **43**
- Figura 24.** Impressões digitais reveladas com cianoacrilato. **44**
- Figura 25.** Representação esquemática da estratégia para a visualização de impressões digitais latentes pela deposição de polímero eletrocromico. Painel (a): superfície limpa, ou seja, apenas a placa de aço inoxidável; painel (b): superfície com impressão digital depositada, antes do tratamento; Painel (c): superfície digital imerso na solução de monômero, antes do início da deposição; painel (d): regiões do bare superfície (inter-cume) cobertas com fina camada de polímero nos estágios iniciais de deposição; Painel (e): superfície coberta com polímero, revelando assim a impressão digital latente. **45**
- Figura 26.** Cartuchos de bala utilizados como eletrodos de trabalho na eletropolimerização eletroquímica. **50**
- Figura 27.** Eletrodos utilizados na deposição eletroquímica dos filmes. A) eletrodo de aço inoxidável B) Contra-eletrodo de platina C) eletrodo de Ag/AgCl. **51**
- Figura 28.** Facas utilizadas como eletrodos de trabalho na polimerização eletroquímica. **52**
- Figura 29.** Esquema simplificado da montagem experimental. **53**
- Figura 30.** Esquema para a obtenção da PANi/Dansil glicina na forma de bicamada. **55**

- Figura 31.** Revelação da impressão digital latente, com a eletrodeposição de PAni em aço inoxidável, utilizando a metodologia I, (A) 100s $Q=0,9C$ e (B) 115s $Q=1,2C$. **57**
- Figura 32.** Imagens dos filmes de polianilina depositados sobre impressões digitais latentes através da aplicação de 0,9 V por a) 100 s e b) 115 s. Detalhes da impressão digital após a revelação a partir da deposição da polianilina em c) zoom fotográfico digital e d) microscópio óptico com aumento de 20x. **58**
- Figura 33.** Eletrodeposição de PAni em aço inoxidável, utilizando a metodologia II, (A) 75s e $Q=0,505C$ e (B) 80s e $Q=0,576C$. **59**
- Figura 34.** Eletrodeposição de PAni em aço inoxidável, utilizando a metodologia III, (A) 30s e $Q=0,422C$ e (B) 35s e $Q=0,480C$. **60**
- Figura 35.** Eletrodeposição de polianilina, nos últimos testes, comprovando que acima de 35s, o filme fica espesso, cobrindo a digital, (A) 50s, (B) 35s e (C) 30s. **61**
- Figura 36.** Munição de arma de fogo (cartucho de bala), com as digitais latentes depositadas. **67**
- Figura 37.** Eletrodeposição de PAni em munição de arma de fogo (cartucho de bala), utilizando a metodologia III. **69**
- Figura 38.** Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da eletropolimerização da PAni sob impressão digital latente em arma branca, utilizando a metodologia III, (A) 45s $Q= 0,353 C$ e (B) 45s e $Q= 0,407C$. **71**
- Figura 39.** Estrutura do poliluminol. **74**
- Figura 40.** Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da eletropolimerização do poli(luminol) com diferentes cargas de deposição. **75**
- Figura 41.** (A) Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da eletropolimerização do poli(anilina-co-luminol), tempo de deposição 180s e $Q=0,545C$ e (B) revelação da fluorescência com solução de peróxido de hidrogênio. **78**

Figura 42. Voltamograma cíclico da eletrodeposição do dansil glicina sobre aço 78
inoxidável revestido previamente com PANi. Faixa de potencial de $-0,3 \text{ V} \leq E \leq$
 $1,5 \text{ V}$ e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Utilizando os eletrodos Ag/Ag⁺ como referência, platina
como contra-eletrodo e aço inoxidável como eletrodo de trabalho em
acetonitrila e perclorato de lítio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 43. Deposição do dansilglicina sobre a PANi. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre as glândulas e os compostos excretados no suor humano.

Tabela 2. Pós utilizados nas revelações de digitais latentes.

Tabela 3. Comparação das principais técnicas de revelação de impressões digitais.

Tabela 4. Metodologias.

Tabela 5. Proporção dos reagentes utilizados para revelação de impressão digital latente.

Tabela 6. Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia I, placa (A) 100s.

Tabela 7. Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia II placa (A) 75s.

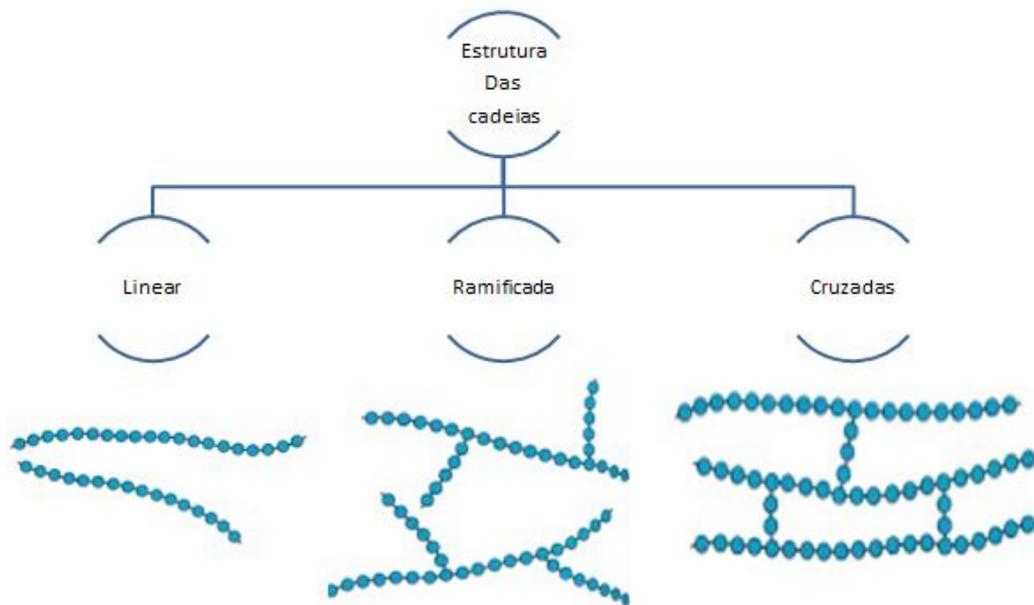
Tabela 8. Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia III, (B) 35s.

1. INTRODUÇÃO

A palavra polímero vem do grego *poluméres*, “que se compõe de muitas partes”. Um polímero pode ser obtido a partir da reação entre moléculas menores chamadas de monômeros, formando longas cadeias com peso molecular geralmente acima de 10^4 até 10^6 g mol⁻¹, que ligam-se entre si formando uma cadeia linear ou ramificada e até cadeias mais complexas, formando ligações cruzadas, como mostra a figura 1. Estes podem ser naturais, sintéticas, orgânicas ou inorgânicas (MANO E MENDES, 1998; MOYA, 2006).

Suas propriedades físico-químicas dependem de vários fatores, tais como: natureza do monômero, configuração das ligações entre monômeros, interação entre as cadeias poliméricas e a presença de aditivos e impurezas (MANO E MENDES, 1998; MOYA, 2006).

Figura 1- Estrutura das cadeias poliméricas.



Fonte: Adaptado de MOYA, 2006.

Em meados do século XX, após a 1ª guerra mundial, foram amplamente estudados e desenvolvidos em laboratórios, onde surgiram os polímeros sintéticos, utilizados até hoje nas indústrias para fabricação de inúmeros utensílios presente no nosso dia-a-dia, podemos ver alguns exemplos na Figura 2, o que indica ou não a sua aplicação são as suas propriedades, mecânicas e físicas, também o custo,

eficiência, durabilidade, etc. (CAETANO, 2012; ZOPPI E PAOLI, 1993; PIATTI E RODIGUES, 2013).

Figura 2. Exemplos de polímeros utilizados na indústria.



Fonte: Autora, 2018.

A maioria dos polímeros é de fácil acesso, manipulação e amplamente utilizados nas indústrias e conseqüentemente em estudos laboratoriais, pois, são caracterizados, como bons isolantes elétricos e térmicos, possuem alta resistência mecânica e alta estabilidade química. No final da década de 70 descobriu-se um polímero intrinsecamente condutor, o que chamou a atenção de diversos cientistas, mais especificamente em 1976 o cientista Hideki Shirakawa e colaboradores obtiveram um filme de poliacetileno com brilho metálico, e verificaram que este polímero apresentava alta condutividade na presença de agentes dopantes (agentes de carga que efetuam a redução ou a oxidação do polímero, tornando-o, de isolante para condutor), a partir desta descoberta os estudos para obtenção de polímeros com propriedades condutoras, foram intensificados para desenvolver de mais matérias com estas propriedades. (CAETANO, 2012; ZOPPI E PAOLI, 1993; PIATTI E RODIGUES, 2013).

1.1 Polímeros conjugados

Estudos apontaram que os polímeros convencionais tinham menor resistência elétrica quando incorporadas cargas condutoras em suas matrizes poliméricas como fibras metálicas, negro de fumo ou fibra de carbono, materiais com essas características foram classificados como polímeros condutores extrínsecos (PECs). (DE PAOLI et al., 1993; RAHAMAN et al., 2011). Já os polímeros condutores intrínsecos (PICs), são capazes de conduzir eletricidade sem a necessidade de incorporar cargas condutoras, pois dispõem de boas propriedades de condução elétrica inerente ao material. Assim a combinação das propriedades mecânicas dos polímeros convencionais com comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos, estes materiais se enquadram na categoria dos chamados metais sintéticos. (SANTIM, 2011; MULLER, 2012).

Os polímeros conjugados são geralmente aplicados em células solares, transistores de efeito de campo, O-LED (*Organic Light-Emitting Diode*), memórias, sensores, absorção de micro-ondas, revestimento de proteção contra a corrosão, baterias eletroquímicas, pois possuem características que não são encontradas em outras matérias primas (KHAIRY e GOUDA, 2015; YU et all 1995).

As cadeias poliméricas são formadas por duplas ligações C=C conjugadas, conforme ilustradas na Figura 3, enquanto que uma ligação simples (ou sigma, σ) é forte e contém mais elétrons localizados, uma ligação pi, π , é mais fraca e contém elétrons deslocalizados, o que permiti o fluxo de elétrons em condições específicas CAETANO, 2012; ZOPPI E PAOLI, 1993; SANTIM, 2011; MULLER, 2012).

Figura 3 - Estrutura de polímeros conjugados: Poliacetileno – PA, Polianilina – PAni e Polipirrol – PP.

feita via química ou eletroquímica, ou seja, os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. (ZOPPI E PAOLI, 1993).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido, por esta razão, a polianilina e polímeros derivados da anilina tem recebido grande atenção nos últimos anos pela sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização, dopagem e baixo custo (MATTOSO, 1996).

1.2 Polianilina

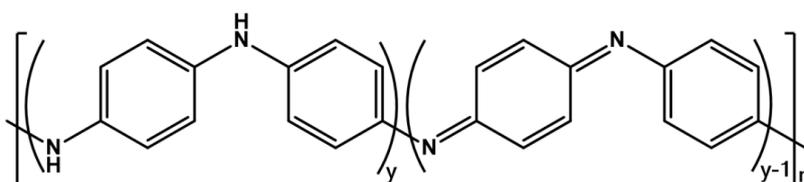
A polianilina (PAni) foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por H. Letherby, embora conhecida desde 1834, era denominada como *aniline black*, quando foi obtido pela primeira vez, através de uma oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico, nesta época era utilizada como corante. Avanços significativos não ocorreram até a década de 80, quando as propriedades condutoras da polianilina foram reconhecidas (MATTOSO, 1996; MULLER, 2012; MOYA, 2006; LINHARES E ARAUJO, 2012; SANTANA, 2012).

A PAni é uma macromolécula de cadeia linear, formada a partir do acoplamento na posição “para” das moléculas de anilinas (monômeros), engloba uma família de compostos onde anéis de caráter aromático ou quinona (anéis de seis átomos de carbono C_6H_4) são conectados entre si por átomos de nitrogênios. O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado. (PADILLA, 2011; MATTOSO, 1996; MULLER, 2012; MOYA, 2006; LINHARES E ARAUJO; SANTANA, 2012).

Suas propriedades elétricas dependentes tanto do seu estado de oxidação como também de seu estado de protonação e da acidez do eletrólito envolvido. Sua síntese é geralmente obtida pela oxidação da anilina em meio ácido aquoso, pode ser sintetizada quimicamente em forma de pó, utilizando um agente oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos, pela oxidação eletroquímica do

monômero sobre eletrodos de diferentes materiais eletroquimicamente inertes. A forma geral da PANi é mostrada na Figura 5 e consiste de cadeias unitárias repetidas reduzidas (y) e oxidadas ($1-y$) alternantes, onde y pode variar entre zero e um. (PADILLA, 2011; MATTOSO, 1996; MULLER, 2012; MOYA, 2006; LINHARES E ARAUJO; SANTANA, 2012).

Figura 5- Forma estrutural geral da PANi não dopada mostrando as formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$).



Fonte: Adaptado de MATTOSO, 1996.

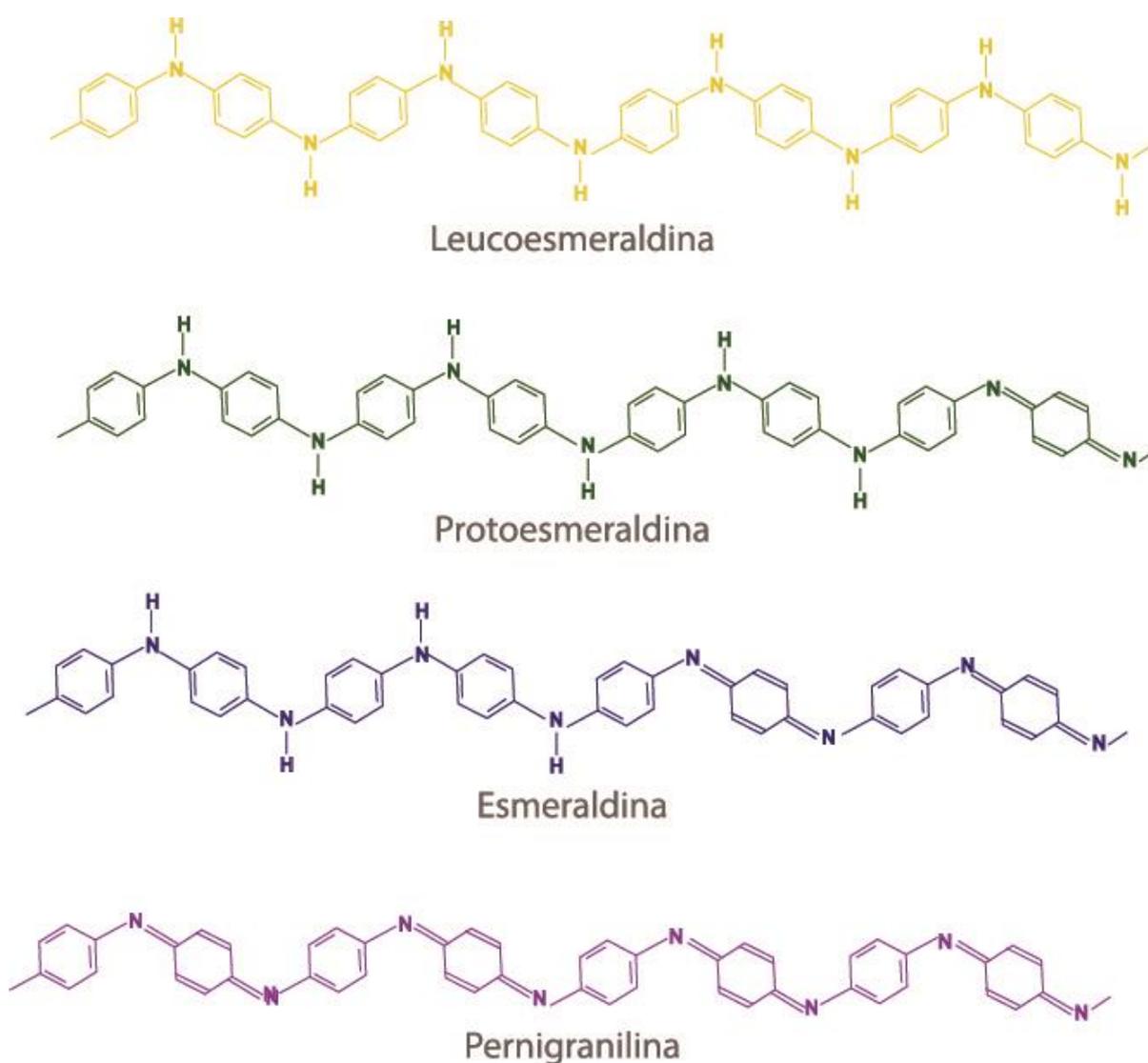
1.2.1 Polimerização da anilina

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. O método de síntese normalmente é escolhido em função da aplicação a que o polímero irá ser submetido, sendo a síntese química a mais utilizada e a mais vantajosa industrialmente por possibilitar a produção de grande quantidade de material. Na síntese da PANi via oxidação química geralmente origina o polímero na forma de pó com elevado grau de pureza, podendo ser obtido diretamente no estado dopado, enquanto que na síntese eletroquímica a PANi é obtida diretamente na forma de filmes finos depositados sobre a superfície dos eletrodos, como ITO (óxido de índio dopado com estanho), aço inoxidável, etc. (MATTOSO, 1996; MULLER, 2012; MOYA, 2006; SANTANA, 2012).

A PANi e seus derivados pertencem a uma classe de polímeros condutores em que a dopagem pode ser realizada por protonação, sem que ocorra alteração no número de elétrons. A PANi pode ocorrer em variados estados de oxidação, desde totalmente reduzida a totalmente oxidada (dopado e desdopado), passando pelo estado intermediário (parcialmente oxidado ou parcialmente reduzido). Os três estados de oxidação da PANi (Figura 6) são denominados de leucoesmeraldina,

forma mais reduzida (cor amarela), esmeraldina, estado de oxidação intermediário [azul no estado desdopado (Base Esmeraldina - BE) e verde no estado dopado (Sal Esmeraldina - SE)] e pernigranilina, estado totalmente oxidado (púrpura). (MATTOSO, 1996; MULLER, 2012; MOYA, 2006).

Figura 6 - Estados de oxidação da anilina e suas respectivas cores.



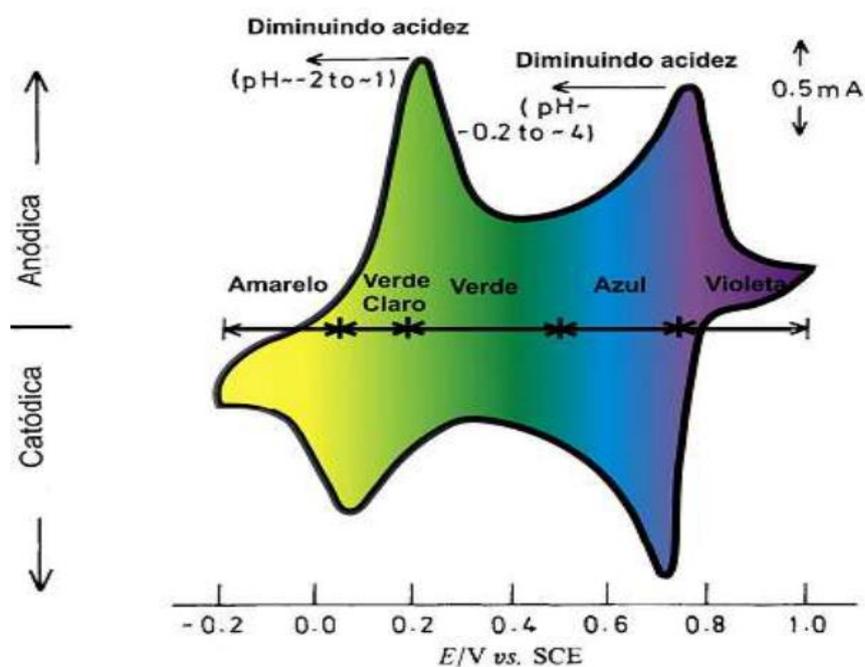
Fonte: Adaptado de MATTOSO, 1996 e MOYA, 2006.

Diversos estudos vêm sendo realizados para investigar o comportamento eletroquímico da PANi e seus derivados, em função dos seus estados de oxidação e protonação, visando aplicações em baterias recarregáveis e dispositivos

eletrocromicos. Esse tipo de estudo se faz, em geral, por meio da voltametria cíclica do filme depositado sobre o eletrodo em solução eletrolítica.

MacDiarmid *et, al.* (1985, 1986) propuseram um mecanismo para estas reações redox da PAni, no qual considera também o efeito eletrocromico em função do estado de oxidação e protonação da macromolécula. Na Figura 7 pode-se notar dois pares de picos reversíveis, onde o primeiro par de picos redox (P1) se refere à interconversão entre os estados de oxidação leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). O outro par redox (P2) no potencial mais positivo está associado à interconversão entre os estados esmeraldina e pernigranilina (violeta). Estas reações redox fazem com que exista uma variação contínua do grau de oxidação entre as formas completamente reduzidas e oxidadas da PAni. No entanto somente os estados de oxidação esmeraldina, leucoesmeraldina e pernigranilina foram isolados até o presente. O grau de protonação decresce com o aumento do estado de oxidação do polímero. Para um dado estado de oxidação a protonação aumenta com o aumento da acidez do eletrólito (MacDiarmid *et, al.* 1985, 1986).

Figura 7- Voltamograma cíclico típico da polianilina, apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação.



Fonte: Adaptado de MEHL, 2011.

A reversibilidade das reações de oxido-redução ocorre quando a ciclagem for realizada entre -0,2 e 0,6 V (pH = 0,2) mas quando esta é estendida para faixa de -0,2 a 1,0 V observa-se a degradação do polímero após poucos ciclos, especialmente em eletrólitos mais ácidos. Experimentos realizados identificaram a para-bezoquinona como o produto principal da degradação da PANi, presumivelmente oriunda da hidrólise das espécies com maior estado de oxidação (forma quinóide) (Stilwell e Park, 1988).

1.2.2 Eletrocromismo

Segundo OLIVEIRA, 2013, um material eletrocromico é aquele que possui a capacidade de alterar sua coloração reversivelmente ao sofrer reações redox quando estimulado por uma corrente elétrica ou por uma diferença de potencial adequada. Estudos iniciais a respeito do eletrocromismo foram realizados por Platt (1961), sugerindo esse termo para o efeito de mudança de cor. Esta classe de materiais opticamente ativos é chamada de cromógenos e são conhecidos pela sua capacidade de mudar suas propriedades ópticas, em resposta a uma mudança nas condições do meio, de acordo com a origem do estímulo físico que a ocasiona, recebe nomes característicos, tais como, eletrocromismo, termocromismo, barocromismo ou fotocromismo (OLIVEIRA ET ALL, 1999; OLIVEIRA ET ALL, 2013; SILVIO E TORRESI, 1999).

Sendo o eletrocromismo a propriedade que tem o maior interesse tecnológico, pois a sua manipulação é realizada por meio de um potencial elétrico. Vale destacar que a PANi apresenta eletrocromismo variando sua coloração entre quatro cores bem distintas, que variam entre o amarelo, verde, azul e púrpura (OLIVEIRA ET ALL, 1999; OLIVEIRA ET ALL, 2013; SILVIO E TORRESI, 1999).

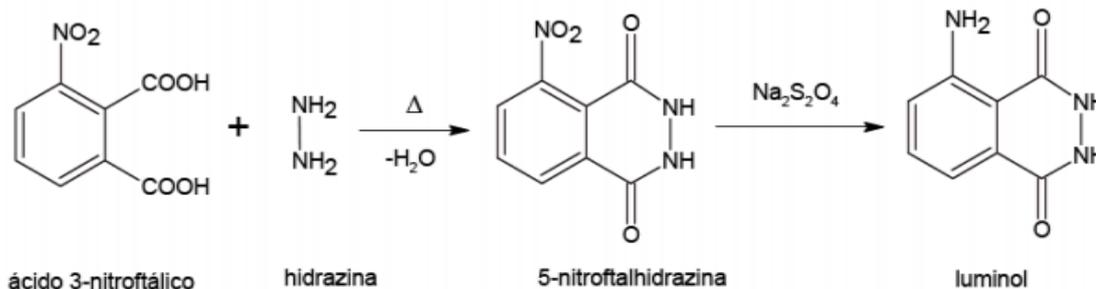
Para que um material eletrocromico seja considerado eficiente é necessário que alguns parâmetros sejam considerados: (a) eficiência eletrocromica, a qual relaciona a quantidade de carga injetada com a variação de coloração produzida, (b) memória óptica, que diz respeito à persistência da coloração do material após a interrupção do estímulo elétrico, (c) tempo de resposta, definido como o tempo que o material leva para alterar sua coloração em resposta ao estímulo e (d) estabilidade e durabilidade. (ARGUN, *et. al.*, 2004).

Os materiais eletrocromicos vêm sendo largamente utilizados em diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*), sensores fluorescentes, janelas inteligentes e em células solares (KHAIRY e GOUDA, 2015; YU et all 1995).

1.3 Luminol

O luminol (5-amino-2,3-diidroftalazina-1,4-diona) é um reagente mundialmente conhecido por suas propriedades quimiluminescentes (QL) (emissão de luz através de uma reação química) e é popular pela eficácia em detecção de sangue, mesmo que o local tenha sido minuciosamente limpo (MONTEIRO, 2010). Sua síntese é feita a partir do ácido 3-nitroftálico, conforme ilustra a Figura 08. O ácido 3-nitroftálico reage com a hidrazina, perde duas moléculas de água e forma o 5-nitroftalhidrazina. A este é adicionado ditonito de sódio, cuja função é reduzir o grupo nitro em amino para formar o Luminol. (CHEMELLO, 2007). Foi sintetizado pela primeira vez, em 1928 por o H. O. Albrecht, químico alemão (MENEZES, 2010; MONTEIRO, 2010).

Figura 08- Síntese do luminol.



Fonte: CHEMELLO, 2007.

1.3.1 A reação quimiluminescente do luminol

A quimiluminescência, de acordo com Leite et al. (2004) é um subtipo de luminescência em que a energia de excitação do elétron para a produção da radiação luminosa advém de uma reação química, ou seja, a produção de luz ocorre devido a quebra de ligações ricas em energia já existentes na molécula que reage ou formadas a partir de rearranjos moleculares (intermediários da reação). O tempo

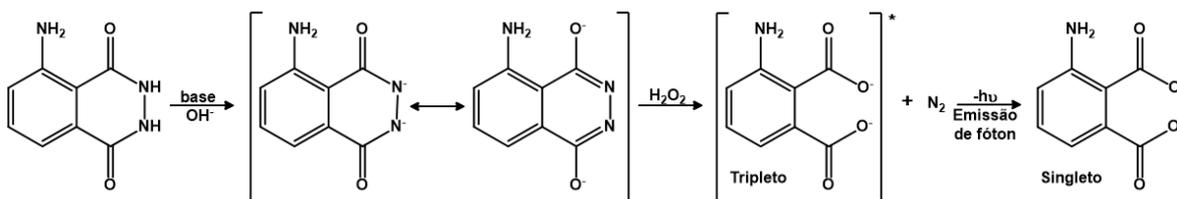
da reação quimiluminescente e a duração da emissão da radiação são variáveis de acordo com a natureza do material que a emite e, de acordo com Ferreira e Rossi (2002) variam de períodos muito pequenos (menores que 1 segundo) até muito longos (cerca de 1 dia) (SANTOS, 2008; LEITE, *et al*, 2004; LEITE, *et al*, 2006).

Uma reação QL ocorre quando o produto é formado no estado excitado (P^*) e este, ao retornar ao estado fundamental, emite radiação na região visível do espectromagnético. Essa descrição refere-se à quimiluminescência chamada de direta. Pode ocorrer também do P^* não ser emissivo, mas transferir energia para uma molécula aceptora adequada que, após ser excitada, irá retornar ao estado fundamental emitindo luz, neste caso tem-se a quimiluminescência indireta (SANTOS, 2008; LEITE, *et al*, 2004; LEITE, *et al*, 2006).

A oxidação do luminol por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio alcalino (íons hidroxila) foi a primeira reação quimiluminescente descrita, esta é estudada até os dias de hoje, pois várias propostas de mecanismos para a reação já foram formuladas e algumas etapas estão quase que completamente estabelecidas, mas há aspectos para serem elucidados que envolvem a formação de estados eletronicamente excitados que ainda não estão bem esclarecidos e continuam sendo pesquisados. Vários pesquisadores mostraram algumas vias para a reação do luminol com alguns agentes oxidantes, como O_2 e H_2O_2 e também possíveis intermediários (FERREIRA E ROSSI, 2002; SANTOS, 2008).

Segundo Ferreira e Rossi (2002), Albertin em 1928 apresentou uma proposta para o mecanismo de ação da reação QL do luminol, a etapa para a emissão da luminescência está ligada ao aparecimento da forma eletronicamente excitada do 3-amino-ftalato e nitrogênio molecular. O aparecimento desta espécie está ligada ao meio reacional, como pH, concentração dos reagentes e composição do tampão, o produto da reação pode ser formado diretamente sem luminescência ou pela “relaxação” da espécie eletronicamente excitada, com luminescência, na Figura 09 podemos observar estas etapas (FERREIRA E ROSSI, 2002; SANTOS, 2008).

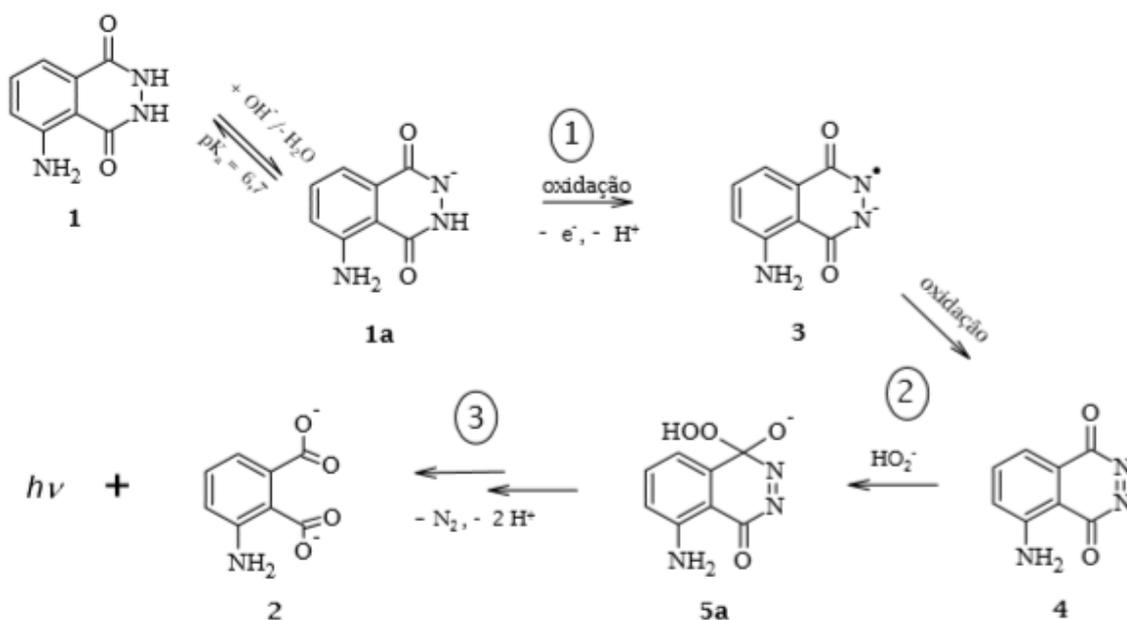
Figura 09 - Oxidação quimiluminescente do luminol em meio aquoso alcalino.



Fonte: Adaptado de FARIAS, 2010.

Em meio aquoso, podemos esquematizar o mecanismo de QL do luminol, proposto por Albertin em três etapas (Figura 10): (a) Primeiramente ocorre a oxidação do ânion luminol (1a) a um íon radical (3); (b) próximo passo a formação da diazoquinona (4), com posterior ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio mono dissociado, a diazoquinona pode ser formada por duas vias, rápida recombinação e disproporcionamento de dois radicais de luminol ou pela reação desse radical com oxigênio molecular; (c) O ataque do peróxido de hidrogênio à diazoquinona leva à formação da α -hidroxi-hidroperóxido (5a), este passo pode ocorrer também em uma etapa, na reação entre o radical ânion do luminol e superóxido, vale ressaltar que há importantes etapas intermediárias nesta reação (FERREIRA E ROSSI, 2002; SANTOS 2008).

Figura 10 - Proposta do mecanismo de reação quimiluminescente do luminol em meio alcalino, utilizando peróxido de hidrogênio.



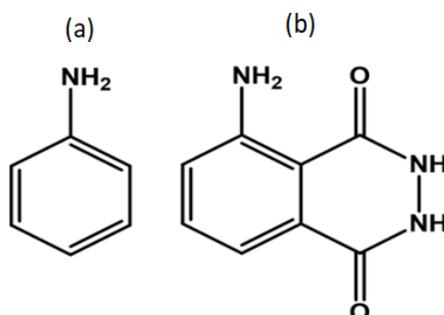
Fonte: SANTOS, 2008.

As maiores dúvidas relacionadas ao mecanismo de oxidação do luminol está na estrutura de intermediário de alta energia, que ocorre a partir da decomposição do α -hidroxi-hidroperóxido, Albercht postulou que o intermediário de alta energia seria um endoperóxido bicíclico, mas até hoje não conseguiu nenhuma evidência experimental para corroborar com esta afirmação, mas apesar do mecanismo não está totalmente elucidado, os pesquisadores trabalham com o luminol em diversas pesquisas (FERREIRA E ROSSI, 2002; SANTOS, 2008).

1.3.2 Copolímero poli(anilina-co-luminol)

O luminol é utilizado como revelador de sangue em cenas de crimes, por sua característica luminescente, no entanto alguns autores relatam a copolimerização da anilina com o luminol, o poli(anilina-co-luminol), devido a sua semelhança estrutural, como mostra a figura 11 (FERREIRA *et al*, 2007; FERREIRA *et al*, 2007; INZELT, 2008).

Figura 11 - Representação estrutural da Anilina (a) e Luminol (b).

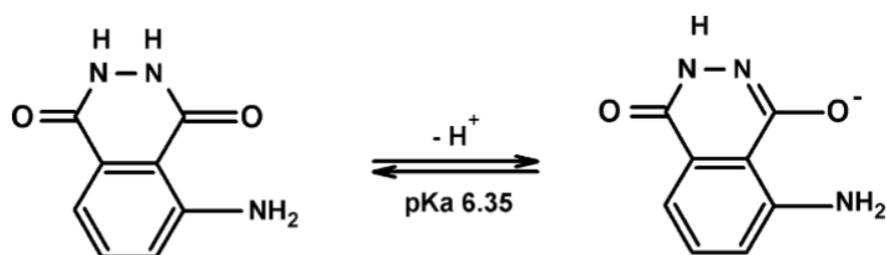


Fonte: Adaptado de FERREIRA e ROSSI, 2002; INZELT, 2008.

Os filmes de poli(anilina-co-luminol) são eletroativantes em meio alcalino e um comportamento redox reversível é observado, quando preparados a partir de soluções com baixa concentração de monômeros, ou quando a concentração de anilina é maior. O processo de dopagem/desdopagem é revelado por um único par de picos que, como esperado, ocorre em potenciais mais negativos quando observados em meios ácidos. Ao aumentar a concentração de anilina na solução de polimerização, acontece uma mudança no pico do potencial para o lado do cátodo (FERREIRA *et al*, 2007; FERREIRA *et al*, 2007; LI *et al*, 2010).

Nesse meio, o luminol é desprotonado no grupo da hidrazina produzindo um ânion como é mostrado na Figura 12. O grupo hidrazina desprotonado pode sofrer oxidação no meio alcalino (passo envolvido na emissão de eletroquimiluminencia de luminol) (FERREIRA *et al*, 2007; FERREIRA *et al*, 2007; LI *et al*, 2010).

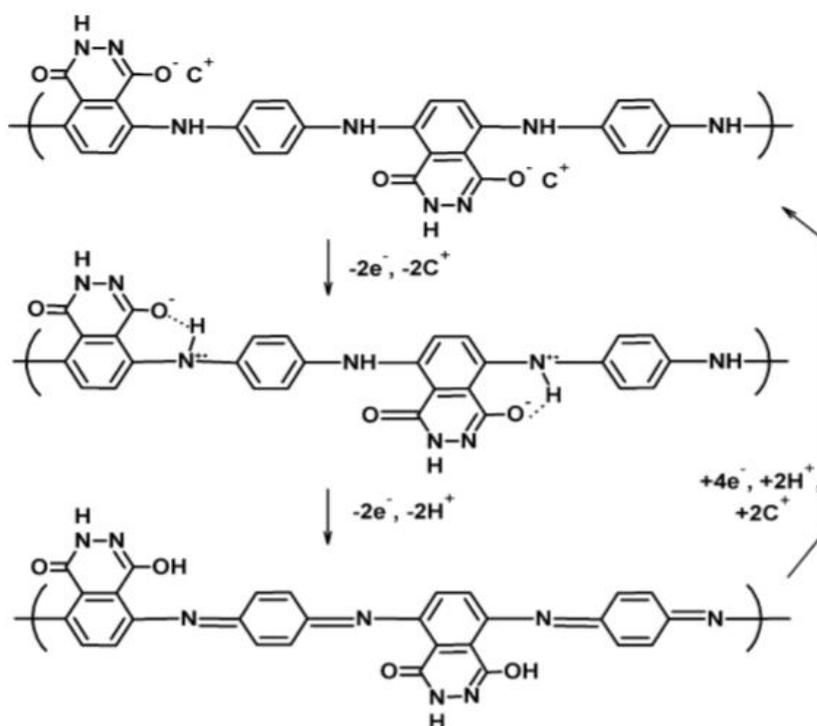
Figura 12 - Luminol desprotonado.



Fonte: FERREIRA, ABRANTES, ETT ALL 2007.

A presença de grupos anionogênicos na estrutura de filmes poli(anilina-co-luminol) permite considerar que a troca redox destes copolímeros acontece através de um mecanismo semelhante ao dos derivados de polianilinas autodopadas, sendo a compensação de carga principalmente à custa de cátions (prótons e íons de sódio) dentro ou a partir do polímero. Conseqüentemente, na Figura 13 é apresentada uma via plausível para o processo de troca redox de filmes poli(anilina-co-luminol) (FERREIRA *et al*, 2007; FERREIRA *et al*, 2007; LI *et al*, 2010).

Figura 13 - Copolimerização do copolímero poli(anilina-co-luminol).



Fonte: FERREIRA E ABRANTES, *et al* 2007.

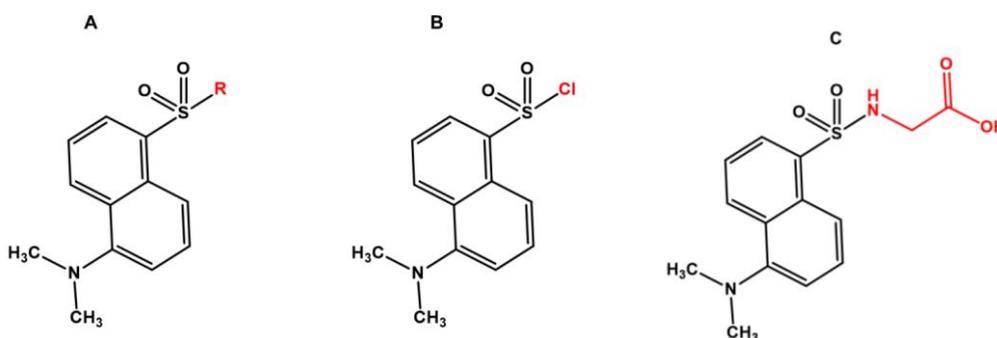
A presença de grupos carregados negativamente dentro da estrutura do polímero, como o grupo de hidrazina desprotonado do luminol, permite a estabilização e a compensação da carga do átomo de nitrogênio carregado positivamente, formada após a oxidação, não é necessário que os ânions entrem no filme para haver compensação da carga, formando assim copolímero poli(anilina-co-luminol) estável (FERREIRA *et al*, 2007; LI *et al*, 2010).

Outras substâncias com propriedades luminescentes podem ser aplicadas para realizar alterações nas propriedades dos polímeros condutores. A introdução de substituintes específicos no polímero conjugado, seja por inserção do grupo fluorescente na cadeia lateral ou a partir de modificações na estrutura da cadeia principal, pode originar materiais poliméricos com propriedades fluorescentes com emissão em diferentes comprimentos de onda (LAKOWICZ, 2006; TANG *et al.*, 2012).

Os derivados de dansila (Figura 14) pertencem ao grupo de materiais fluorescentes arilsulfonila (ArSO₂) apresentam intensa banda de absorção na região do ultravioleta e uma forte fluorescência na região do visível (PAROLA *et al.*, 2007).

O Cloreto de dansila é um reagente de fluorescência importante, que reage com grupos aminos, fenólicos e grupos hidroxilas ativo em condições experimentais adequadas. Os derivados de dansila são reagentes de detecção fluorimétricos e podem ser extensivamente utilizados como marcador fluorescente em métodos de imunofluorescência, bem como, para produzir aminoácidos N-terminais fluorescentes, e derivados peptídicos (KARABACAK et al., 2014).

Figura 14- Estrutura molecular do derivado de dansila (A), sendo R um grupo funcional, Cloreto de Dansila (B) e Dansilglicina (C).



Fonte: Adaptado de BARTZATT, 2001

Geralmente os derivados de dansila são utilizados na elucidação das propriedades físicas dos polímeros atuando como marcadores fluorescentes em redes poliméricas molecularmente impressas (MIPs – *molecularly imprinted polymers*) e também possuem ampla aplicação como sensores eficientes e seletivos de íons metálicos, tal como Cu²⁺, em solução ou imobilizado em suporte sólido (KOVASYUK e KRÄMER, 2006).

Quando imobilizados em filmes finos, os derivados de dansila possibilitam o desenvolvimento e preparação de superfícies de materiais funcionalizados, dos quais as aplicações abrangem desde a óptica não linear à sensores químicos (DING et al., 2007; LI et al., 2008).

Em relação às aplicações do grupo dansila, é possível considerar que a versatilidade das rotas de síntese frente à reatividade dos grupos sulfonilas para obtenção de derivados de dansila permite aliar de forma satisfatória suas propriedades fluorescentes para obtenção de novos polímeros condutores com características adequadas a sua aplicação como camada emissora em Diodos

Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs – *Organic Light- Emitting Diode*) (ALMEIDA *et al.*, 2014).

Logo, no presente trabalho um dos objetivos é a polimerização dos copolímeros, para a revelação de impressões digitais latentes em substrato de aço inoxidável, pois, é de grande interesse revelar impressões digitais com um material que além de possuir propriedades eletrocromáticas (PAni) também apresente fluorescência, otimizando assim a visualização da impressão digital.

1.4. Materiais híbridos

Hoje a tecnologia avança para obtenção de materiais que combinem suas propriedades, os intitulados materiais híbridos, ou seja, novos materiais multifuncionais.

Os materiais híbridos são compostos por orgânico-inorgânicos ou bidimensional, que constituem uma classe promissora, são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos polímeros orgânicos. São materiais que contribuem para o desenvolvimento da indústria, podendo ser utilizados em membranas inteligentes, dispositivos fotovoltaicos, células a combustíveis, catalizadores, sensores, dispositivos microeletrônicos, etc. (MAMENDES E PRADO, 2004; SILVERIO, 2009).

Assim, utilizamos os copolímeros como materiais híbridos, ou seja, com a polimerização dos copolímeros de diferentes características, formamos um novo produto que seja polímero conjugado e apresente fluorescência.

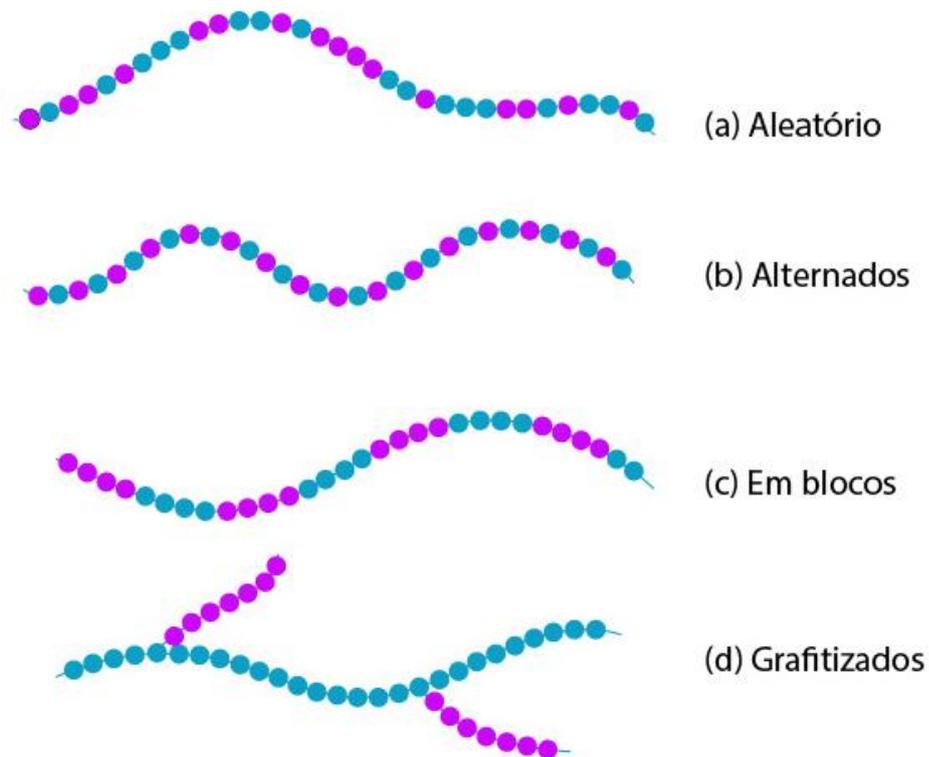
1.5. Copolímero

A copolimerização é empregada por cientistas buscando materiais que possam ser de fácil e economicamente sintetizados e fabricados, com propriedades físicas e químicas otimizadas (CALLISTER, 2007; ALMEIDA, 2012; SILVA E SILVA, 2003).

Copolímeros por definição são polímeros que apresentam mais de um tipo de monômero na cadeia polimérica, são chamados de co-monômeros cada um dos

monômeros empregado na copolimerização. Os copolímeros podem ser divididos em quatro tipos diferentes, em função do modo da distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 15. Os quatro tipos de copolímeros são: (a) aleatório, onde não há uma sequência definida de disposição dos diferentes meros. (b) alternado, os diferentes meros se dispõem de maneira alternada, (c) em bloco, onde há a formação de sequências de um dado mero se alternando com a sequência de outro mero, e por fim os copolímeros (d) grafitizados onde os meros de um polímero ligam-se covalentemente sobre a cadeia de um homopolímero.

Figura 15 - Os quatro tipos de copolímeros, (a) Aleatório, (b) Alternado, (c) Em bloco e (d) Grafitizados.



Fonte: Autora, 2018.

Na Tabela 1, pode-se observar um resumo demonstrando alguns copolímeros, seus respectivos monômeros e possíveis aplicações.

Tabela 1 – Copolímeros diferentes, seus monômeros e aplicações.

POLÍMERO	MONÔMERO(S)	APLICAÇÃO
Náilon	1,6-diaminoexano ácido adípico	Rodas dentadas de engrenagens, peças de maquinaria em geral, tecidos, cordas, escovas.
Terilene ou dacron	Etilenoglicol ácido tereftálico	Tecidos em geral (tergal)
Baquelite (fórmica)	Aldeído fórmico fenol comum	Revestimento de móveis (fórmica), material elétrico (tomada e interruptores).
Poliuretano	Poliéster ou poliéter isocianato de p.fenileno	Colchões e travesseiros (poliuretano esponjoso), isolantes térmicos e acústicos, poliuretano rígido das rodas dos carrinhos de supermercados.
Buna-N ou perbuna	1,3-butadieno acrilnitrilo	Pneus, câmaras de ar e objetos de borracha em geral.

Fonte: Autora, 2018.

1.6. Química Forense/Criminalística

Desde o surgimento da civilização, há utilização dos conhecimentos científicos para a análise de provas dos crimes. O uso de conhecimentos químicos na elucidação de crimes é datado no fim do século XVII (MAIA, 2012).

A Ciência Forense é uma área interdisciplinar que envolve Física, Biologia, Química, Matemática e outras ciências, com o objetivo de dar suporte às investigações da justiça civil e criminal, sendo assim, teve-se à necessidade da criação de uma nova disciplina para a pesquisa, análise e interpretação de vestígios encontrados em locais de crimes, nascendo à criminalística, uma ciência nova e independente que vem dar suporte à polícia e a justiça. E dentro dela está a Química Forense cujo papel tem grande destaque (MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

A criminalística nasceu com Hans Gross em 1893, e trata do pensamento moderno a respeito de toda atmosfera em torno do crime, não somente o estudo dos vestígios concretos e materiais do crime, mas também o exame dos indícios abstratos e psicológicos do criminoso (MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

Desde o seu surgimento a criminalística estuda o crime de forma a não distorcer os fatos, com integridade e seguindo as evidências, com o fim de possibilitar que a justiça faça seu trabalho o mais correto possível, pois, é por este meio que se obtém as provas para uma sentença (MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

Nas investigações de crimes, o foco principal do profissional forense é confirmar a autoria ou descartar o envolvimento do suspeito. As técnicas empregadas permitem que seja possível identificar, com relativa precisão, se uma pessoa, por exemplo, esteve ou não na cena do crime a partir de uma simples impressão digital deixada em algum lugar, ou então um fio de cabelo encontrado no local do crime (CHEMELLO, 2006).

Segundo Zarzuela (1999), denomina-se Química Forense o ramo da Química que se ocupa da investigação forense no campo da química especializada, a fim de atender aspectos de interesse judiciário, atendendo basicamente as áreas de estudos da Criminalística e da Medicina Forense. As principais áreas da química envolvidas são: físico-química, analítica, mineral, orgânica, inorgânica e nuclear, sendo a físico-química, o ramo da química que relaciona os conhecimentos de duas ciências, da química e física, para estudar as propriedades das substâncias e as leis que regem as transformações dessas substâncias (MAIA, 2012; MALUQUE, 2016; OLIVEIRA, 2006).

São exemplos de análises químicas de interesse forenses, as reações empregadas nas análises de disparos de armas de fogo, identificação de adulterações em veículos, identificação de numeração serial em armas de fogo, revelação de impressões digitais, identificação de sangue em locais de crime e peças relacionadas a estes, bem como constatação de substâncias entorpecentes e Toxicologia Forense (MAIA, 2012; MALUQUE, 2016; OLIVEIRA, 2006).

Como acabamos de ver, a química forense é amplamente utilizada dentro da criminalística, sendo percussora para vários tipos de análises, vamos dar ênfase em uma dessas análises, a revelação de impressões digitais. O princípio básico da ciência forense formulado por Edmond Locard, diz que “todo contato deixa vestígios” e, naturalmente que a escolha da ferramenta e do método a ser empregado depende da natureza dos vestígios deixados (OLIVEIRA, 2006).

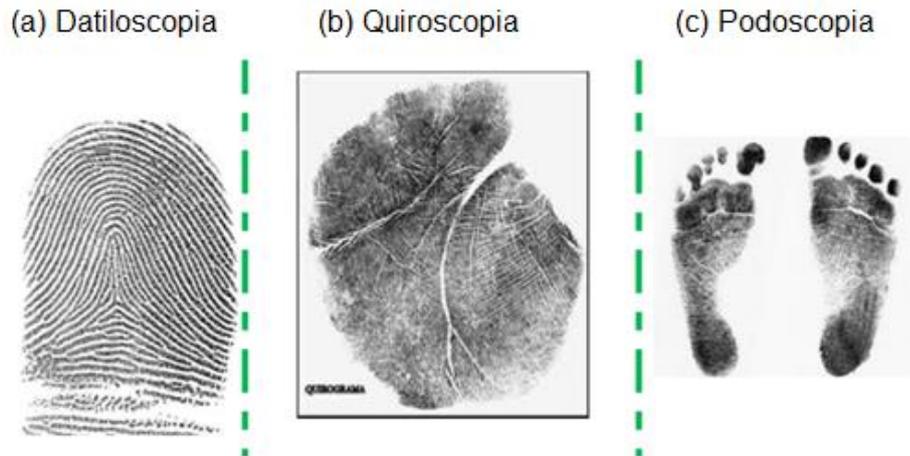
1.6.1 Revelação de impressões digitais

Os métodos de identificação humana foram evoluindo ao longo do tempo. Os babilônicos, por exemplo, já em 2000 a.C, usavam os padrões de impressões digitais em barro para acompanhar documentos, a fim de prevenir falsificações (CHEMELLO, 2006). Em uma face de precipício na Nova Escócia há um desenho que mostra uma mão com uma digital em espiral presumivelmente feito por nativos pré-históricos. Há registro de placas de cerâmicas antigas retiradas de uma cidade soterrada no Turquestão, com os seguintes dizeres: "Ambas as partes concordam com estes termos que são justos e claros e afixam as impressões dos dedos que são marcas inconfundíveis" (MAIA, 2012).

O primeiro método científico de identificação de impressões digitais, amplamente aceito, foi desenvolvido pelo francês Alphonse Bertillon em 1879. A antropometria, também chamada de Bertillonage em homenagem a seu criador, tratava-se de uma combinação de medidas físicas coletadas por procedimentos cuidadosamente prescritos. No ano de 1894, o argentino Francisco Latzina sugeriu que o nome do estudo das digitais passasse a ser datiloscopia. Hoje a identificação humana através de digitas, em um sentido mais amplo, é conhecida como papiloscopia (MAIA, 2012).

A Papiloscopia Forense é uma disciplina, integrante da criminalística, que objetiva a identificação humana através de impressões digitais dos dedos (datiloscopia), palmas das mãos (quirosopia) e plantares, planta dos pés (podoscopia). Utilizando métodos técnico-científicos, podemos observar as diferenças na Figura 16.

Figura 16 - (a) Datiloscopia, (b) Quirosopia e (c) Podoscopia.

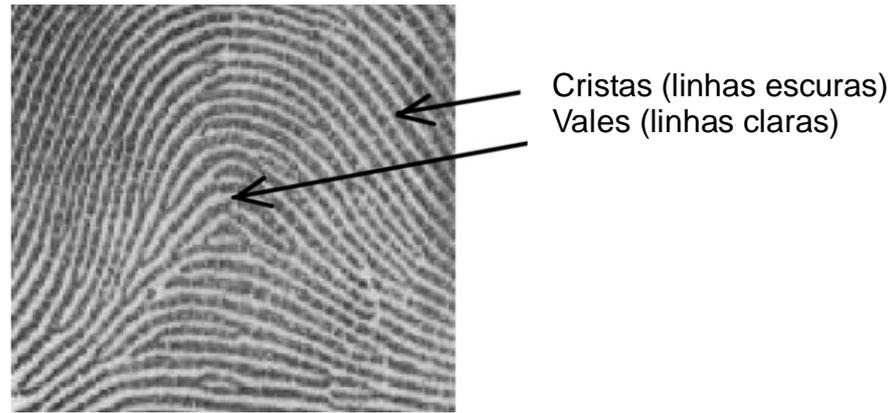


Fonte: Segurança e ciências forenses,2007.

A datiloscopia se baseia em alguns princípios fundamentais, os quais estão relacionados com a identificação humana. O princípio da perenidade, descoberto em 1883, pelo anatomista holandês Arthur Kollman, diz que os desenhos datiloscópicos em cada ser humano já estão definitivamente formados ainda dentro da barriga da mãe, a partir do sexto mês de gestação. O princípio da imutabilidade, por sua vez, diz que estes desenhos formados não se alteram ao longo dos anos, salvo algumas alterações que podem ocorrer devido a agentes externos, como queimaduras, cortes ou doenças de pele, como a lepra. Já o princípio da variabilidade garante que os desenhos das digitais são diferentes, tanto entre pessoas como entre os dedos do mesmo indivíduo, sendo que jamais serão encontrados duas digitais com desenhos idênticos (CHEMELLO, 2006; VIOLA, 2006).

As impressões digitais são desenhos formados pelas dobras cutâneas das polpas dos dedos das mãos e dos pés. Estão localizadas na derme e se reproduzem na epiderme, gerando diversos formatos, estes formatos se dão pelas cristas papilares e pelos sulcos entre as cristas os quais são conhecidos por, cristas e vales, respectivamente ver Figura 17 (VIOLA, 2006).

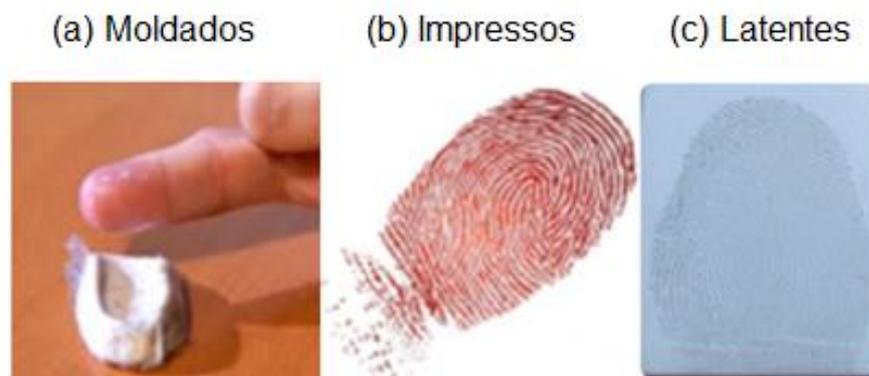
Figura 17 - Cristas e vales em uma imagem de impressão digital.



Fonte: VIOLA, 2006.

Os vestígios das digitais deixadas nas cenas de crimes podem ser de três tipos (Figura 18): (a) moldados, marcados em material maleável; (b) impressos, transferência através de marcação na superfície com um produto, como, tinta, óleo e sangue; (c) latentes, invisíveis, resultam da transferência de substâncias segregadas pelas glândulas sudoríparas e sebáceas existentes na pele para a superfície de contato, e são revelados através de um conjunto diversificado de produtos e equipamentos (MAIA, 2012; VIOLA, 2006).

Figura 18 - Tipos de vestígios que podem ser deixados nas cenas de crimes: (a) Moldadas, (b) Impressos e (c) Latentes.

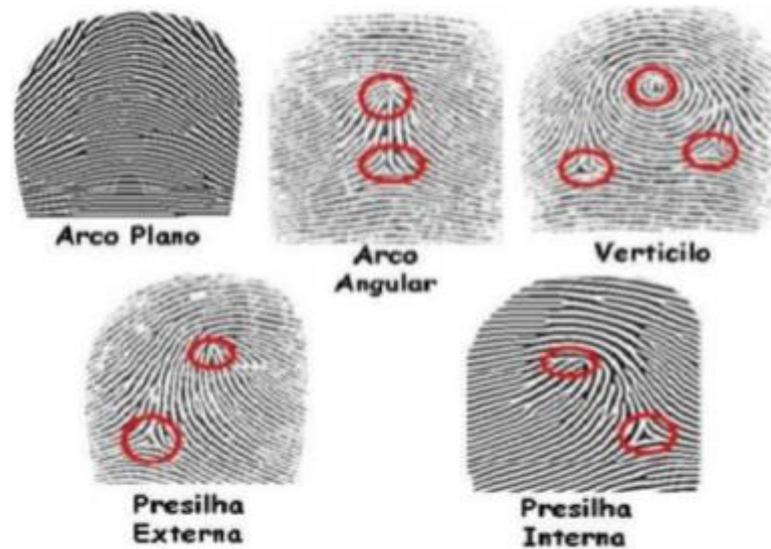


Fonte: Segurança e ciências forenses, 2007.

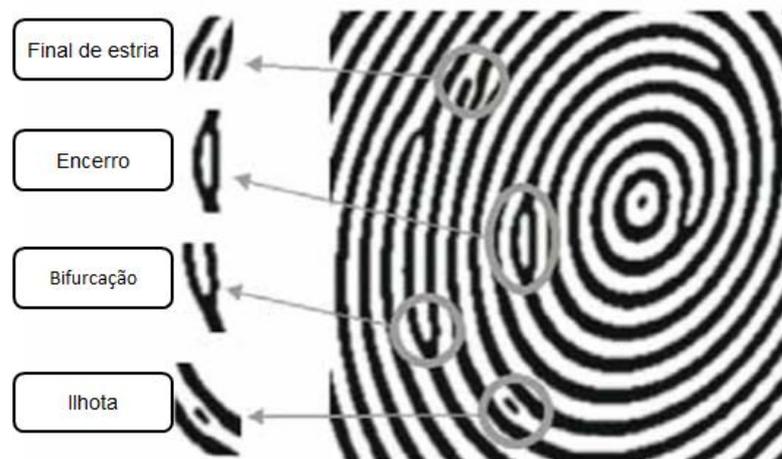
Juan Vucetich baseado em vários estudos realizados na área de identificação criou e colocou em efetivo funcionamento um sistema de identificação humana através da impressão digital, o sistema datiloscópico, enfocando, sobretudo, a classificação e o arquivamento das impressões digitais dos dez dedos das mãos, conhecida como conceituação Vucetichista para os tipos fundamentais: (a) Arco: Datilograma que não possui delta. As linhas que formam a impressão digital atravessam de um lado ao outro, assumindo forma abaulada. (b) Presilha Interna: Apresenta um delta á direita do observador, sendo que as linhas da região do núcleo da impressão digital dirigem-se para a esquerda do observador. (c) Presilha Externa: Apresenta um delta à esquerda, sendo que as linhas da região nuclear dirigem-se para a direita do observador. (d) Vertícilo: Tipo dactiloscópico que apresenta normalmente dois deltas, um à esquerda e outro à direita do observador. Outro aspecto é que as linhas da região do núcleo da impressão digital ficam encerradas entre as linhas que se prolongam dos deltas. No nível local pode-se observar minúcias. As minúcias podem ser: terminação de uma crista, bifurcação, crista independente, ponto ou ilha, lago, espora e cruzamento (Figura 19), sendo terminação e bifurcação as duas mais importantes (MAIA, 2012; VASCONCELOS, 2007).

Figura 19 - Tipos fundamentais de digitais (A) e os tipos de minúcias (B).

(A)



(B)



Fonte: MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006.

A composição do suor que é depositado quando a pele faz contato com uma superfície é uma mistura complexa. Recentes estudos identificaram centenas de compostos presentes no suor humano (YAMASHITA E FRENCH, 2010).

Três glândulas primárias contribuem para a produção de suor, as glândulas sudoríferas (écrina e apócrina) e as glândulas sebáceas. Cada glândula contribui com uma mistura única de compostos químicos. Estes compostos transpiram dos poros para com o atrito serem transferidos através do toque em uma superfície (YAMASHITA E FRENCH, 2010).

A glândula écrina é um dos dois tipos de glândulas sudoríferas presentes no corpo. Vários milhões dessas glândulas são distribuídas por todo o corpo, mais comumente nas palmas das mãos e solas dos pés e menos numerosas no pescoço e nas costas. Estas glândulas produzem uma secreção que é constituída principalmente de água, mas contém muitos compostos, pois a glândula écrina também excreta compostos orgânicos, a Tabela 2 relaciona as principais substâncias presentes no suor humano e as glândulas que as excretam. De importância primária para o desenvolvimento de detalhes da crista de impressão latente são os aminoácidos (YAMASHITA E FRENCH, 2010).

Tabela 2- Relação entre as glândulas e os compostos excretados no suor humano.

Glândulas	Compostos Inorgânicos	Compostos Orgânicos
Sudoríparas	Cloretos	Aminoácidos
	Íons metálicos	Ureia
		Ácido láctico
	Amônia	Açúcares
	Sulfatos	Creatinina
	Fosfatos	Colina
	Água	Ácido Úrico
Sebáceas		Ácidos graxos
		Glicerídeos
		Hidrocarbonetos
		Álcoois
Apócrinas	Ferro	Proteínas
		Carboidratos
		Colesterol

Fonte: CHEMELLO, 2006.

É importante saber escolher a técnica para a revelação, pois, se algo der errado, a técnica pode não só ser ineficiente como também destruir a impressão digital (MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

O perito tem uma centena de técnicas possíveis, aplicáveis em situações genéricas e específicas, algumas delas serão abordadas aqui, além da técnica utilizada para a produção dos dados deste trabalho (MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

1.6.2 Técnicas utilizadas na revelação de impressões digitais.

Técnica do Pó

Um dos pós mais comuns utilizados para a revelação de impressões latentes, conhecido por sua versatilidade e eficácia, é o preto de carbono (Figura 20). Quando misturado com um transportador, este pó funciona em uma ampla gama de superfícies e causa pouca pintura de substrato, as misturas de negro de carbono produzem uma imagem escura e preto-acinzentada que pode ser visualizada em superfícies coloridas variadas (YAMASHITA E FRENCH, 2010; MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

O pó de impressão digital é relativamente simples e depende da aderência do mesmo ao resíduo da impressão latente para fornecer boa visibilidade e definição de detalhes da impressão digital. Esta visibilidade ocorre devido a sua afinidade pela umidade se aderindo ao resíduo depositado pela pele, por este motivo que essa técnica só é aplicada em impressões digitais novas. É bem aceito que as atrações mecânicas entre essas partículas e os componentes da impressão digital causam adesão do pó a digital (YAMASHITA E FRENCH, 2010; MAIA, 2012; CHEMELLO, 2006).

Figura 20 - Técnica do pó sendo aplicada.



Fonte: CHEMELLO, 2006.

A maioria dos pós comerciais conta com pelo menos dois elementos essenciais para proporcionar adesão ao resíduo da impressão latente sem "pintar" o substrato. Esses elementos são referidos como pigmento e aglutinante. O pigmento no pó proporciona uma visualização efetiva, oferecendo contraste e definição contra a superfície de fundo. O aglutinante fornece a máxima e preferencial adesão ao resíduo da impressão latente. Alguns pós de pigmento oferecem adesão suficiente para ser usado individualmente. A Tabela 3 relaciona alguns poucos tipos de pós usados na revelação de impressões digitais latentes (CHEMELLO, 2006).

Tabela 2 - Pós utilizados nas revelações de digitais latentes.

Pós Pretos		
Pó óxido de Ferro	Óxido de Ferro	50%
	Resina	25%
	Negro-de-fumo	25%
Pó dióxido de manganês	Dióxido de manganês	45%
	Óxido de ferro	25%
	Negro-de-fumo	25%
	Resina	5%
Pó negro-de-fumo	Negro-de-fumo	60%
	Resina	25%
	Terra de fuller	15%
Pós Brancos		
Pó óxido de titânio	Óxido de titânio	60%
	Talco	20%
	Caulin	20%
Pó carbonato de chumbo	Carbonato de chumbo	80%
	Goma arábica	15%
	Alumínio em pó	3%

Fonte: CHEMELLO, 2006.

A visualização ocorrerá através da luz refletida (pós claros), luz absorvida (pós escuros) e luminescência (pós fluorescentes), podemos ver alguns na Figura 21. Às vezes, os pós são combinados para eficácia em substratos claros e escuros. Os fabricantes de pó comercial tendem a rotular os pós por cor, como preto, branco, prata, cinza, etc., em vez de rotular os ingredientes (YAMASHITA E FRENCH, 2010).

Figura 21 - Alguns pós coloridos e luminescentes.



Fonte: Autora, 2018.

Vapor de Iodo

O iodo tem como característica a sublimação, ou seja, passagem do estado sólido diretamente para o estado de vapor. Para esta mudança de estado, o iodo precisa absorver calor. Este calor pode ser, por exemplo, o do ar que respiramos ou até mesmo o calor de nossas mãos direcionado sobre os cristais. Seu vapor tem coloração acastanhada e, quando em contato com a impressão digital, forma um produto de coloração marrom amarelada, como mostra a Figura 22. O vapor interage com a impressão através de uma adsorção física, não havendo reação química. Uma vantagem que esta técnica tem em relação às demais, como a do pó, é que ela pode ser utilizada antes de outras sem causar danos (CHEMELLO, 2006; MALUQUE, 2006; SEBASTIANY et al., 2013).

Figura 22 - Impressões digitais reveladas com vapor de iodo.



Fonte: SEBASTIANY et al., 2013.

Nitrato de prata

O Nitrato de prata reage com cloretos de secreções da pele, com um resultado da revelação de cor acinzentada quando exposto à luz.



Uma vez que os cloretos permanecem por relativamente pouco tempo nas impressões, essa técnica não se mostra adequada na revelação de impressões que não sejam recentes. Após a revelação, a impressão deve ser fotografada imediatamente, pois muito frequentemente a reação acaba preenchendo a região vazia entre as cristas papilares, e assim forma-se um borrão, também ao ser exposto à luz, o cloreto de prata termina por ficar cinza escuro (redução do íon Ag^+ à Ag^0) por ação da radiação ultravioleta. Indicada para superfícies porosas, plásticos e madeira não envernizada. Se utilizada com outros reagentes deve ser empregada após aplicação do iodo e da Ninidrina (SEBASTIANY et al., 2013; MALUQUE, 2016).

Ninidrina

A ninidrina é um produto químico que possui fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, nomeado pela IUPAC como, 2,2 - dihidroxihidrindeno -1,3 – diona, ela reage com aminoácidos, polipeptídeos e proteínas produzidas pelas glândulas sudoríparas, sebáceas e apócrinas, liberadas em forma de suor, para obter um produto da reação de cor púrpura, chamado “Púrpura de Rhuemann” (Figura 23), o mecanismo de formação do púrpura de Hunemann é dependente da concentração de um

intermediário, a hidrindantina. Pelas suas propriedades e capacidade de atuação, a ninidrina é excelente para superfícies porosas, particularmente: papel, papelão e madeira, sem acabamento, devendo ser usada depois da aplicação do iodo e antes do nitrato de prata (SEBASTIANY et al., 2013; MALUQUE, 2016).

Figura 23 - Impressão digital revelada com ninidrina em papel.



Fonte: SEBASTIANY et al., 2013.

Evaporação de Cianocrilato

No final da década de 1970, descobriu-se que os gases de supercola, compostos de cianoacrilato, polimerizam seletivamente em resíduos de impressões digitais encontrados em superfícies suaves e não porosas. Atualmente, é uma das técnicas de revelação de impressões digitais mais populares (COLLINS, 2007).

O processo de polimerização é iniciado por espécies solúveis em água carregadas negativamente, que são encontradas no resíduo da impressão digital onde iniciam a polimerização do cianoacrilato. Esta iniciação preferencial permite que o polímero de cianoacrilato branco-cinza se forme primeiro no resíduo da impressão digital. O polímero não só oferece um contraste modesto para a revelação de impressões digitais, mas também ajuda na preservação delas (COLLINS, 2007; FARIAS, 2010).

Os itens que contêm impressões digitais a serem revelados são colocados em uma câmara, como mostra a Figura 24. A supercola líquida é derramada em um recipiente e é aquecida lentamente dentro da câmara em uma placa quente para produzir vapores. As fumaças saturam o ar dentro da câmara e começam a polimerizar na impressão digital latente (COLLINS, 2007; FARIAS, 2010).

Figura 24 - Impressões digitais reveladas com cianoacrilato.



Fonte: Autora, 2018.

Nesse caso, há a formação de ligações cruzadas entre o cianoacrilato e as proteínas, resultando em um polímero branco que marca os resíduos da impressão. Devido à baixa temperatura de vaporização do cianoacrilato (na faixa de 60 a 65 °C), deve-se ter cuidados especiais, pois um superaquecimento pode levar a formação de ácido cianídrico, que é altamente tóxico para o corpo humano (FARIAS, 2010).

Revelação de impressões digitais latentes em superfícies metálicas

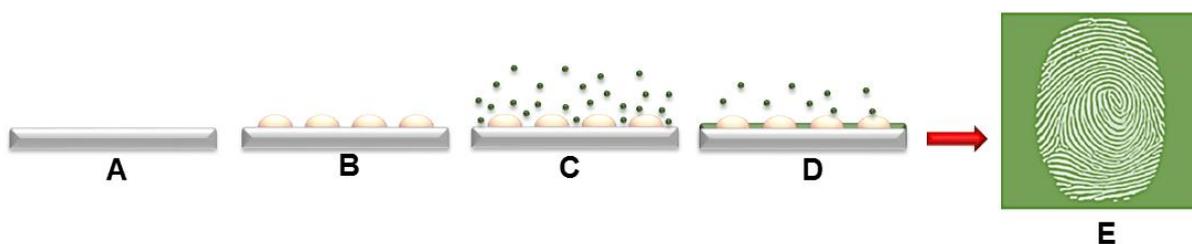
As impressões latentes podem ser depositadas em objetos ou superfícies com características únicas: superfícies com fundos multicores, superfícies contaminadas com sangue ou outros fluidos corporais, objetos com formas ou contornos pouco usuais, superfícies enceradas, tecidos ou madeira não tratada, pele humana e outras superfícies porosas ou não absorventes. Nestas condições, os métodos tradicionais de detecção de impressão latente são muitas vezes ineficazes. Às vezes, a aplicação de técnicas inadequadas pode até resultar na destruição de provas latentes de impressões (BROWN e HILLMAN, 2012).

Hillman e colaboradores têm desenvolvido uma nova técnica para revelar as impressões digitais latentes em superfícies metálicas, com morfologia e cores diversas, baseada na eletrodeposição de polímeros condutores, tais como, polipirrol, PANi, Polítiofeno, PEDOT e numerosos derivados quimicamente substituídos

(BERESFORD e HILLMAN, 2010; BROWN e HILLMAN, 2012; HILLMAN et al., 2012; HILLMAN, et al., 2013).

Essa nova técnica consiste na inibição de processos eletroquímicos em áreas da superfície mascarada pela impressão digital, que resulta na deposição do polímero gerando uma imagem negativa da marca de dedo, conforme mostra o esquema da Figura 25. Através da variação do potencial aplicado, as características ópticas do polímero podem ser continuamente e reversivelmente ajustadas para aperfeiçoar o contraste visual da impressão digital (BERESFORD e HILLMAN, 2010).

Figura 25 – Esquema da técnica. Vista longitudinal: A) superfície metálica, B) impressão digital latente, C) polimerização de polímero, D) deposição do polímero e E) vista aérea da impressão digital revelada.



Fonte: Autora, 2018.

Quando um dedo toca uma superfície, deixa para trás depósitos de suor e óleos naturais em um padrão que espelha as cristas e depressões encontradas nos dedos (BERESFORD e HILLMAN, 2010; BROWN e HILLMAN, 2012; HILLMAN et al., 2012; HILLMAN, et al., 2013).

Para lidar com isso, exploramos as características eletroquimicamente isolantes para visualizar impressões digitais. Aqui, o material de impressão digital age como uma máscara ou estêncil, bloqueando uma corrente elétrica que é usada para depositar um filme colorido eletroativo. Isto direciona a película colorida para as regiões de superfície condutora entre os depósitos de impressões digitais, criando assim uma imagem negativa da impressão (HILLMAN et al., 2012; HILLMAN, et al., 2013).

Usando as propriedades isolantes das impressões digitais para definir seus padrões exclusivos e melhorar a resolução visual através desses filmes controláveis por cores, podemos melhorar drasticamente a precisão das impressões digitais de cenas de crimes (HILLMAN et al., 2012; HILLMAN, et al., 2013).

A abordagem é complementar à maioria dos métodos de visualização, na medida em que envolve a interação não com a impressão digital, mas com as regiões descobertas do substrato.

Na Tabela 3 pode-se ver o resumo das principais características das técnicas de revelação de impressão digital mais utilizada na perícia criminal, com base nas referências consultadas.

Tabela 3 – Comparação das principais técnicas de revelação de impressões digitais.

Método	Superfície	Vantagens	Desvantagens
Técnica do pó	Não porosa (vidro, plástico e cerâmica)	Uso na cena do crime	Apenas em impressões digitais recentes.
Vapor de iodo	Porosas e não porosas como papel, vidro, Madeira e plástico.	Não ocorre reação química, permitindo a utilização de outras técnicas.	Deve ser fotografado imediatamente após a revelação. O vapor de iodo é tóxico e corrosivo.
Nitrato de prata	Papel e madeira	Oferece ótimo kontras	Deve ser fotografado imediatamente após a revelação.
Cianoacrilato	Não porosa (vidro, metal e plástico)	Os vapores de cianoacrilato São extremamente sensíveis aos resíduos das impressões digitais, reagindo.	Tóxico
Ninidrina	Porosas (papel)	Oferece ótimo kontras	Reação lenta

Fonte: Autora, 2018.

Assim, utilizando este novo método desenvolvido por Hillman e colaboradores, desejamos aplica-lo para revelar impressões digitais latentes em superfícies

metálicas, sendo elas, aço inoxidável, cartuchos de munição e facas. Almeja-se também obter novos copolímeros baseado em anilina/luminol e anilina/dansilglicina, para a obtenção de filmes poliméricos com propriedades fluorescentes e aplicabilidade na revelação de impressões digitais latentes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Geral

- Desenvolvimento de novos materiais híbridos, derivados de polímeros conjugados, úteis para aplicação em dispositivos eletroquímicos e revelação de impressões Digitais latentes.

2.2. Objetivos específicos

- Polimerização da anilina sob diferentes condições eletroquímicas;
- Polimerização eletroquímica da anilina sobre superfícies metálicas, tais como, como aço inoxidável, cartucho de bala (arma de fogo) e faca (arma branca) contendo impressões digitais latentes;
- Manipulação eletroquímica do filme polimérico através da cronoamperometria para otimização do contraste visual entre a impressão digital e o polímero;
- Polimerização eletroquímica do luminol sobre superfície metálica contendo impressão digital latente;
- Obtenção de materiais híbridos baseados em anilina/luminol (copolímero) com características fluorescentes e anilina/dansilglicina (bicamada).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

3.1.1 Materiais

- Eletrodo de referência: eletrodo Ag/AgCl ($\text{KCl}_{\text{sat.}}$);
- Eletrodo de trabalho: placas de aço inoxidável 2,0cm x 3,5 cm, facas e cartuchos de munição;
- Contra-eletrodo: placa de platina.

3.1.2 Reagentes

- Anilina, (Sigma Aldrich, P.A)
- Luminol, ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$) (Sigma Aldrich, 97%)
- Dansilglicina (Sigma Aldrich)
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (Dinâmica P.A)
- Ácido nítrico, HNO_3 , (Dinâmica, P.A10%)
- Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2 , (Synth, P.A 50%)
- Hidróxido de sódio, NaOH, (Vetec, P.A)
- Álcool Isopropílico, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, (Vetec, P.A)
- Água destilada

3.1.3 Equipamentos

- Micropipeta LABMATE⁺ (20 ÷ 200)
- Micropipeta LABMATE⁺ (100 ÷ 1000)
- Agitador magnético
- Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT30, acoplado a um computador.
- Lâmpada UV

3.2 Preparações auxiliares

3.2.1 Destilação da Anilina

A anilina (PAni) foi destilada com auxílio de um forno de vidro, Kugelrohr, sob vácuo a uma temperatura constante de 155°C. O material recolhido foi utilizado para as sínteses das amostras de PAni e seus derivados.

3.2.2 Deposição das impressões digitais latentes

Foram utilizados substratos de aço inoxidável, cuja área foi delimitada em 4,0 cm², e sobre essa área, foi realizada a deposição das digitais.

Para a obtenção das impressões digitais latentes, foi utilizado o método já adotado por Brown e Hillman (2012), que consiste em, primeiramente, lavar as mãos com água e sabão para remover os contaminantes, em seguida, as impressões digitais sebáceas foram geradas através da fricção das pontas dos dedos ao redor da testa, nariz e maçã do rosto do doador. As impressões digitais foram depositadas sobre as placas de aço inoxidável exercendo-se uma leve pressão, para minimizar a distorção e fornecer um teste mais realista. As impressões digitais foram depositadas por duas doadoras, Rosanny e Natali, o suor sebáceo, por sua vez, foi doado por homens.

3.2.3 Limpeza dos eletrodos cartuchos de balas

Os cartuchos das balas foram inicialmente submersos em uma solução de ácido nítrico (1,0 mol L⁻¹) por 30 minutos, em seguida foram colocados sob água corrente e posteriormente lixados com o auxílio de uma lixa d'água, após lixados, os cartuchos (Figura 26), foram submersos em água destilada por 15 minutos e em seguida transferidos para o álcool isopropílico por mais 10 minutos e deixados secar à temperatura ambiente.

Figura 26 - Cartuchos de bala utilizados como eletrodos de trabalho na eletropolimerização.

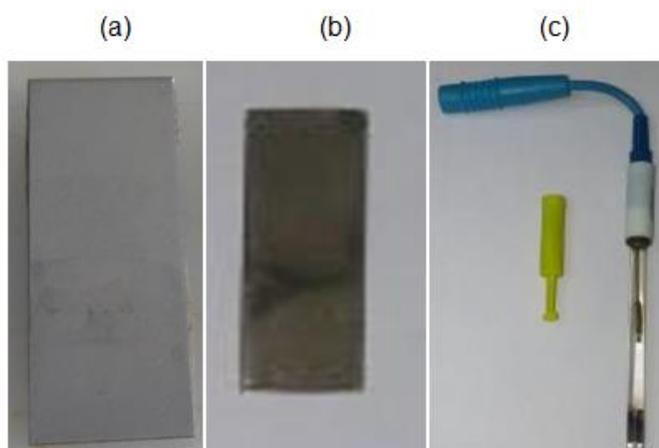


Fonte: Autora, 2018.

3.2.4 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo

Os eletrodos utilizados nas deposições eletroquímicas foram limpos antes e depois da realização nos experimentos, o eletrodo de platina empregado como contra eletrodo foi polido com um feltro umedecido com alumina, e o eletrodo de referência (Ag/AgCl) foi lavado com água destilada, os três encontrasse na Figura 27.

Figura 27- Eletrodos utilizados na deposição eletroquímica dos filmes; a) aço inoxidável b) platina c) Ag/AgCl.



Fonte: Autora, 2018.

3.2.5 Limpeza dos eletrodos de trabalho (aço inoxidável)

Os eletrodos de trabalho (Figura 27-a) foram descontaminados depois de cada eletrodeposição, primeiramente as placas foram inseridas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, retirando o filme com o auxílio de um feltro, posteriormente foram lavados com água destilada, e submersos em Álcool Isopropílico por 5 minutos e, por último, polidos com feltro.

3.2.6 Limpeza dos eletrodos de trabalho (facas)

As facas utilizadas (Figura 28) na deposição eletroquímica foram limpas antes e depois da realização dos experimentos, foram lavadas com água destilada e polidas com feltro.

Figura 28- Facas utilizadas como eletrodos de trabalho na polimerização eletroquímica.



Fonte: Autora, 2018.

3.2.7 Solução reveladora das placas reveladas com o copolímero Poli(anilina-co-luminol)

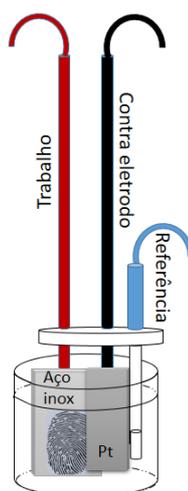
Para revelar a fluorescência da digital foi preparada uma solução básica, 40% de hidróxido de sódio (NaOH) $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 60% peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado (30%) (ALBERTIN, et al., 1998).

Após a polimerização do luminol com a anilina, borrifamos a solução de H_2O_2 na placa contendo o polímero depositado.

3.3 Eletrodeposição dos filmes de PANi

As impressões digitais foram depositadas sobre placas de aço inoxidável, como descrito anteriormente nas preparações auxiliares, em munição de arma de fogo (cartuchos de bala) e em armas brancas (facas), em seguida estes foram utilizados como eletrodos de trabalho nos processos de eletrodeposições, em uma célula eletroquímica contendo uma folha de Pt como contra-eletródo e Ag/AgCl ($\text{KCl}_{\text{sat.}}$), como eletrodo de referência, conforme ilustrado na Figura 29.

Figura 29. Esquema de montagem da cela eletroquímica para revelação de impressões digitais.



Fonte: Autora, 2018.

A PANi foi depositada sobre a placa de aço inoxidável contendo a impressão digital latente a partir de três metodologias:

Metodologia I. A solução de anilina $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada com, $50 \mu\text{L}$ de anilina em 10 mL de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e aplicando-se potencial de $0,9 \text{ V}$ e variando o tempo de deposição, conforme a Tabela 4.

Metodologia II. A solução de anilina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada com, $100 \mu\text{L}$ de anilina em 10 mL $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e aplicando-se potencial de $0,9 \text{ V}$ e variando o tempo de deposição, conforme a Tabela 4.

Metodologia III. A solução de anilina $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada com, $375 \mu\text{L}$ de anilina em 15 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicando-se potencial de $0,8 \text{ V}$ e variando o tempo de deposição, conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Metodologias.

Metodologia	Anilina	HCl	H ₂ SO ₄	Carga de deposição	Tempo de deposição
I	0,001 molL ⁻¹	1,0 molL ⁻¹	—	0,9V	100 e 115s
II	0,01 molL ⁻¹	—	1,0	0,9V	75 e 80s
III	1,0 molL ⁻¹	—	1,0	0,8V	25 e 30s

Fonte: Autora, 2018.

3.4 Caracterização eletroquímica dos filmes de PANi em aço inoxidável

Os filmes poliméricos foram caracterizados por cronoamperometria variando os potenciais entre -0,4 a 1,0 V em intervalos de 0,2 V, com o objetivo de observar o melhor contraste entre a impressão digital latente e o filme de PANi em função do potencial aplicado.

3.5 Eletrodeposição dos filmes de PANi sobre munição de arma de fogo (cartuchos de bala) e arma branca (facas).

Foi utilizada uma solução de anilina 1,0 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,01 mol L⁻¹, em seguida submetida à eletrodeposição aplicando-se potencial de 0,8 V e variando o tempo de deposição.

3.6 Eletrodeposição dos filmes de Luminol

A metodologia utilizada para a obtenção de um filme de poli(luminol) foi adaptada de FERREIRA et al. (2008), onde foi preparada uma solução 0,5 mmol L⁻¹ de luminol em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). As deposições ocorreram com intervalo de tempo de 200 a 1000 segundos aplicando um potencial de 0,9 V.

3.6.1 Eletrodeposição dos filmes de Luminol e Anilina

Com base na metodologia descrita por Ferreira et al. (2008), preparou-se uma solução 0,5 mmol L⁻¹ de luminol e 0,05 mol L⁻¹ de anilina em H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹). As deposições ocorreram com intervalo de tempo de 200 a 500 segundos aplicando um potencial de 0,9 V.

Na Tabela 5, a seguir, podemos encontrar os valores proporcionais dos reagentes utilizados para eletrodeposição dos polímeros baseados em anilina e luminol.

Tabela 5 – Proporção dos reagentes utilizados para revelação de impressão digital latente.

Amostras	Anilina (g)	Luminol (g)	Anilina (%)	Luminol (%)
Poli(luminol)	-	0,051	-	100
Poli(anilina-co-luminol)	0,051	0,01	83,6	16,4

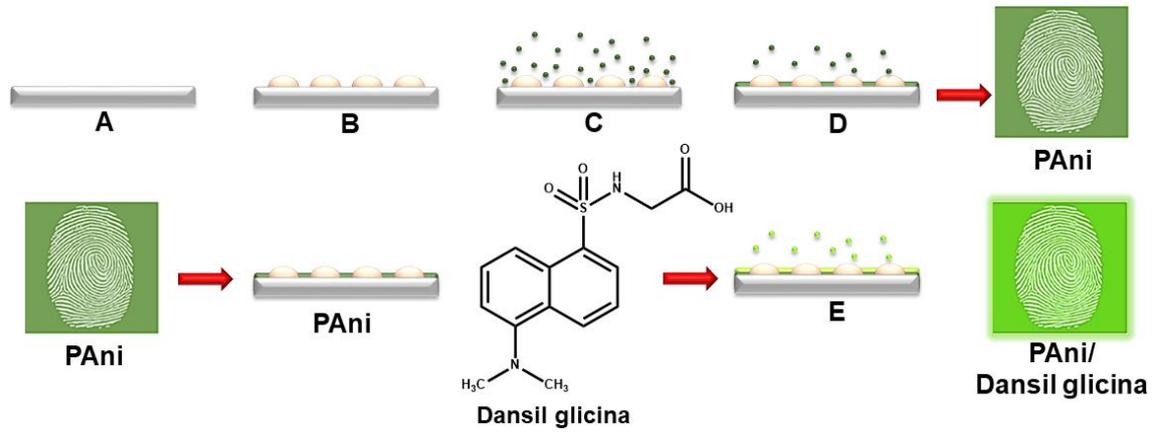
Fonte: Autora, 2018.

Em seguida o material depositado foi revelado aplicando-se a solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

3.7 Eletrodeposição dos filmes de anilina com dansilglicina (Bicamada)

Realizou-se, inicialmente, a eletrodeposição apenas da anilina (Figura 30 de A à D), conforme o item 3.7.1 e, em seguida, foi depositada uma camada adicional do dansilglicina, 2,0 mmol L⁻¹, (Figura 30 - E) em eletrólito de acetonitrila (CH₃CN) e perclorato de lítio (LiClO₄) 0,1 mol L⁻¹ utilizando a técnica de voltametria cíclica, oxidando de 0,0 V a 1,5 V e, posteriormente, sendo reduzido para -3,0 V com uma velocidade de 20 mV s⁻¹.

Figura 30 – Esquema para a obtenção da PANi/Dansil glicina na forma de bicamada.



Fonte: Autora, 2019.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Eletrodeposição da PANi

No século passado viu-se uma grande inovação de métodos físicos e químicos para a visualização de impressões digitais latentes em diversas superfícies, no entanto, a realidade é que a taxa de sucesso na extração de impressões digitais de qualidade adequada para identificação permanece baixa, no que diz respeito a superfícies metálicas, pois, a revelação de impressões digitais latentes em objetos metálicos, para a maioria dos métodos convencionais, não produzem imagens utilizáveis (BROWN E HILLMAN, 2012).

Assim, este trabalho mostra uma alternativa para revelações de impressões digitais latentes nesses tipos de superfícies (aço inoxidável, cartuchos de balas e facas), com o uso da cronoamperometria, que nos permite controlar o tempo de deposição dos polímeros e conseqüentemente a carga depositada em determinada área, para os polímeros aqui trabalhados foi aplicado um potencial constante de 0,9 V enquanto se variou o tempo de aplicação deste potencial para obter filmes com maior contraste entre a superfície depositada e a impressão digital, que se reflete na otimização e padronização das cargas de deposição do filme polimérico.

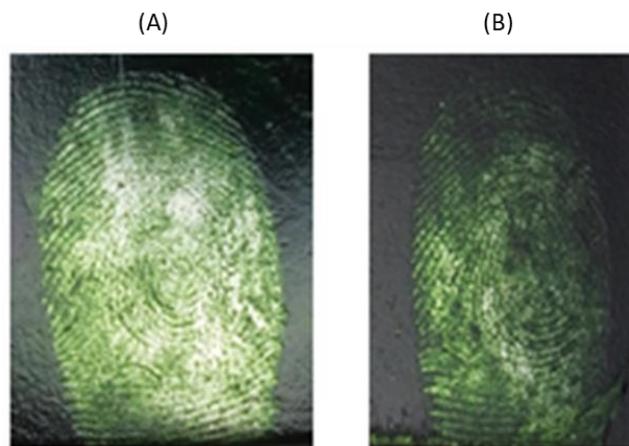
Através da variação do potencial aplicado, as características ópticas do polímero podem ser continuamente e reversivelmente ajustadas para otimizar o contraste visual da impressão digital. Portanto, as imagens obtidas a partir da deposição eletroquímica da PANi sobre a superfície metálica (Figura 31, 32 e 33), revelando a impressão digital latente, puderam ser eletroquimicamente manipuladas para se obter o melhor contraste visual entre a impressão digital e o polímero.

A PANi foi depositada, sobre a placa de aço inoxidável contendo a impressão digital latente, a partir de três metodologias já descritas anteriormente. A Figura 31 mostra os resultados da eletrodeposição da PANi, baseado na metodologia desenvolvida por Beresford e Hillman (2012). Após várias tentativas, variando o potencial aplicado e o tempo de deposição, foi possível observar um maior contraste cromático para a deposição em $t = 100$ s e 115 s, e $E = 0,9$ V, o que foi equivalente

a uma carga de deposição de aproximadamente 0,9 e 1,4 Micro Coulomb (mC), respectivamente. Obtendo assim condições experimentais adequadas para que a PANi fosse depositada sem cobrir a digital e que tornasse a impressão revelada nítida para ser utilizada na identificação do indivíduo.

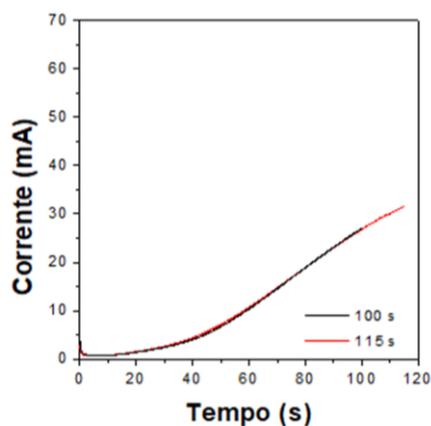
Metodologia I

Figura 31 – Revelação da impressão digital latente, com a eletrodeposição de PANi em aço inoxidável, utilizando a metodologia I, (A) 100 s Q=0,9 C e (B) 115 s Q=1,4 C.



Fonte: Autora, 2019.

Gráfico 1 - Curvas cronoamperométricas para filmes de PANi, na metodologia I, nos tempos de 100 e 115 s e potencial fixo de 0,9 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e aço inoxidável como eletrodo de trabalho em meio ácido (HCl, 1,0 mol L⁻¹).

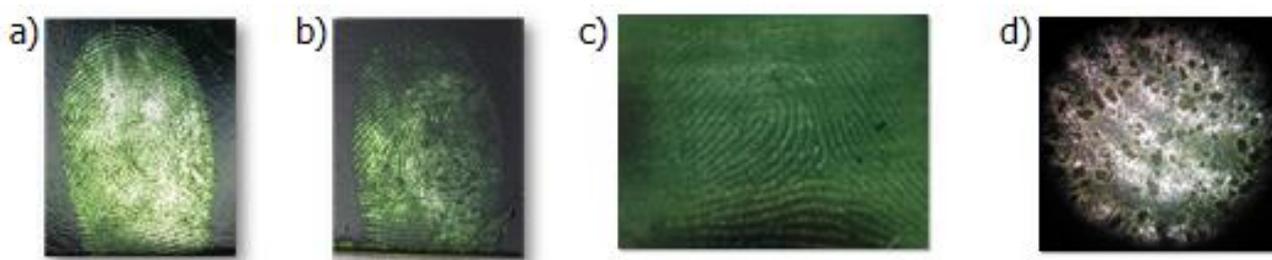


Fonte: Autora, 2019.

Podemos observar que a espessura do filme polimérico depende do tempo de deposição, logo, notamos que entre os filmes de 100s e 115s (Figura 31), há um aumento substancial na quantidade de polímero depositado sob a placa de aço inoxidável, que é diretamente proporcional à carga de deposição (BANKS et. al. 2015).

A Figura 32 mostra a impressão digital revelada, com o auxílio do zoom na câmera fotográfica e do microscópio óptico com aumento de 20x (Figura 32-d), e constatamos a deposição do filme entre a digital.

Figura 32- Imagens dos filmes de PANi depositados sobre impressões digitais latentes. Potencial aplicado (E) = 0,9 V; tempo de deposição (t_s) a) 100 s e b) 115 s. Detalhes da impressão digital após a revelação a partir da deposição da PANi, em c) zoom fotográfico digital e em d) microscópio óptico com aumento de 20x.

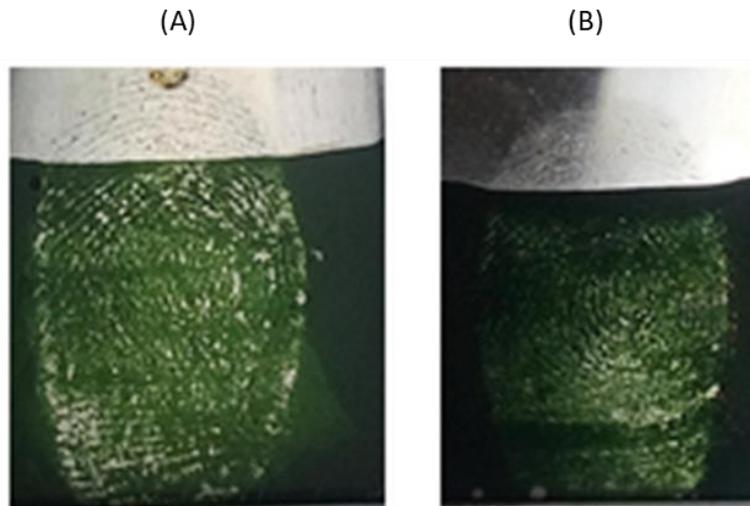


Fonte: Autora, 2019.

Como o resultado das placas na metodologia I, não foram satisfatórios visualmente, fomos ajustando a metodologia para se obter placas com melhores contrastes, assim após analisar várias metodologias de diferentes artigos (BROWN E HILLMAN, 2012; BERESFORD e HILLMAN, 2010), sobre eletropolimerização da PANi, utilizamos o ácido sulfúrico no lugar do ácido clorídrico, também aumentamos a concentração da anilina de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e aplicamos a metodologia II.

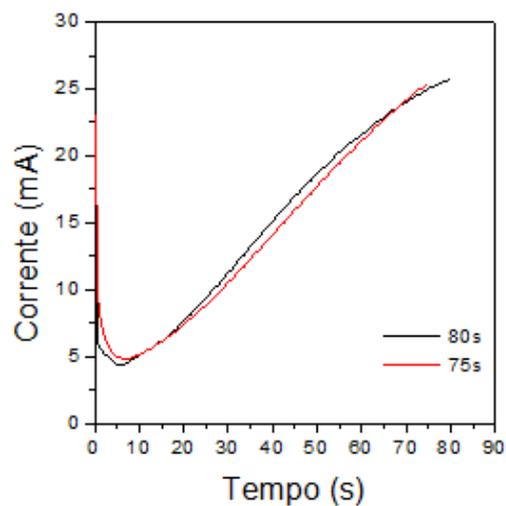
Metodologia II

Figura 33 - Eletrodeposição de PANi em aço inoxidável, utilizando a metodologia II, (A) $t_s = 75$ s, $Q = 0,505C$ e (B) $t_s = 80$ s, $Q = 0,576C$.



Fonte: Autora, 2019.

Gráfico 2 - Curvas cronoamperométricas para filmes de PANi, na metodologia II, nos tempos de 75 e 80 s e potencial fixo de 0,9 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e aço inoxidável como eletrodo de trabalho em meio ácido (H_2SO_4 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

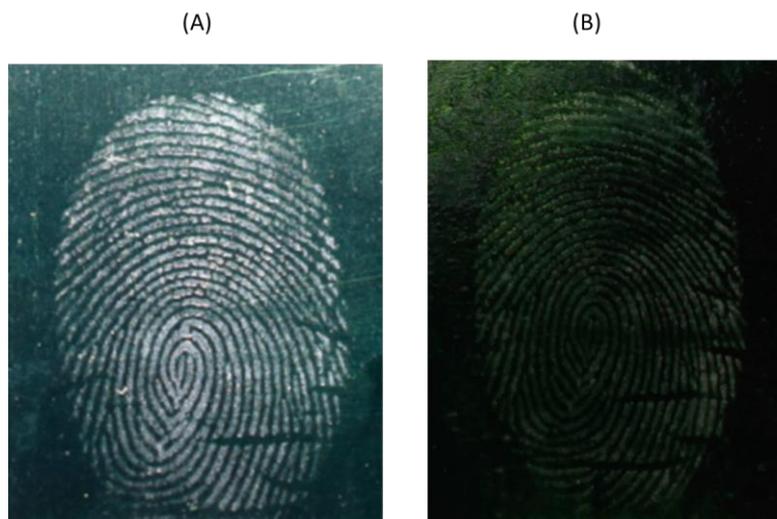


Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 33 podemos observar que as placas ficaram com preenchimento excessivo do polímero mas tendo uma diminuição considerável no tempo de deposição, mas visualmente as digitais não ficaram nítidas, logo, as condições foram ajustadas em um tempo necessário para que ocorra a eletrodeposição com uma carga suficiente para obter o contraste necessário, assim foi desenvolvida uma terceira metodologia ajustando a concentração de anilina na solução que passou de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e variamos o potencial de deposição de $0,9 \text{ V}$ para $0,8 \text{ V}$.

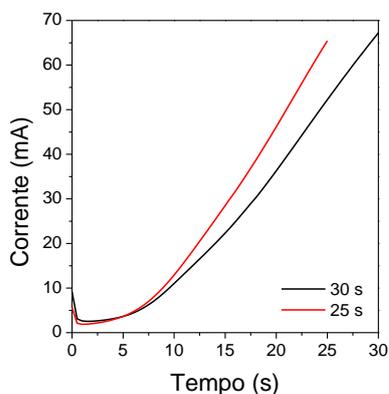
Metodologia III

Figura 34 - Eletrodeposição de PANi em aço inoxidável, utilizando a metodologia III, (A) $t_s = 25 \text{ s}$, $Q = 0,422 \text{ C}$ e (B) $t_s = 30 \text{ s}$, $Q=0,480 \text{ C}$.



Fonte: Autora, 2019.

Gráfico 3 - Curvas cronoamperométricas para filmes de PAni, utilizando a metodologia III, nos tempos de 25 e 30 s e potencial fixo de 0,8 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletródo e aço inoxidável como eletródo de trabalho em meio ácido (H_2SO_4 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

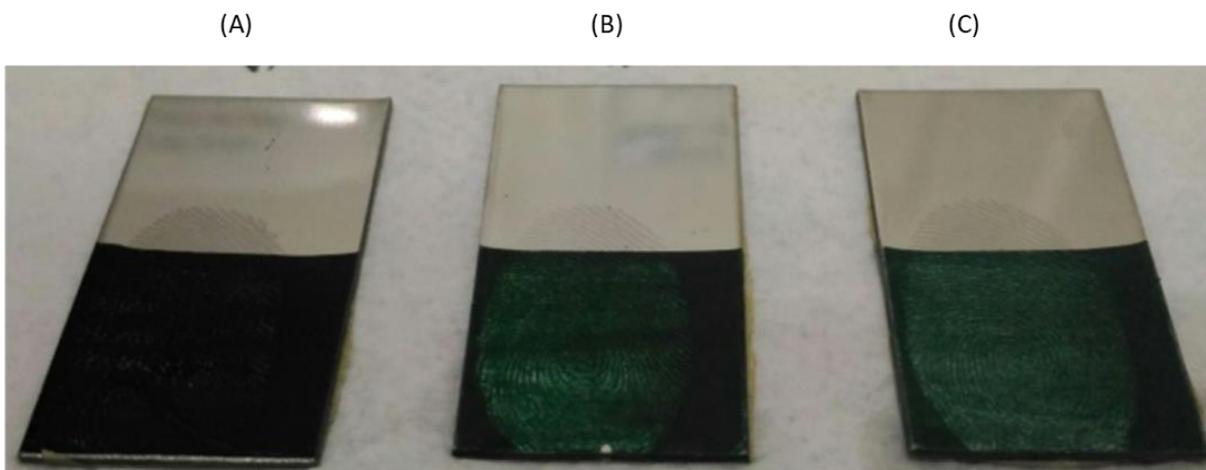


Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 34 observamos um melhoramento ostensivo em relação as demais metodologias, as impressões digitais ficaram mais nítidas, pode-se observar os vales preenchidos com a PAni, ressaltando que o tempo de deposição diminuiu em relação ao tempos das outras metodologias aplicadas neste trabalho, o resultado dessa metodologia é satisfatória pois, além do melhoramento visual da deposição no aço inoxidável, ouve a diminuição do tempo, ou seja, o procedimento ficou mais rápido e diminuição da carga de deposição, nessas condições diminui a probabilidade de danificar a superfície do eletródo em estudo.

Vários testes foram realizados para alcançar o maior contraste entre a impressão digital latente e o filme de PAni eletrodepositado, como nosso intuito era a melhoria da eletrodeposição conseguimos uma polimerização mais eficiente e visualmente melhor em tempos entre 25 a 35s. Podemos observar na Figura 35 que quando ultrapassamos o tempo de 35s o filme fica muito espesso perdendo assim a qualidade da imagem na revelação da impressão digital latente.

Figura 35 - Eletrodeposição da PANi variando os t_s . (A) 50s, (B) 35s e (C) 30s.



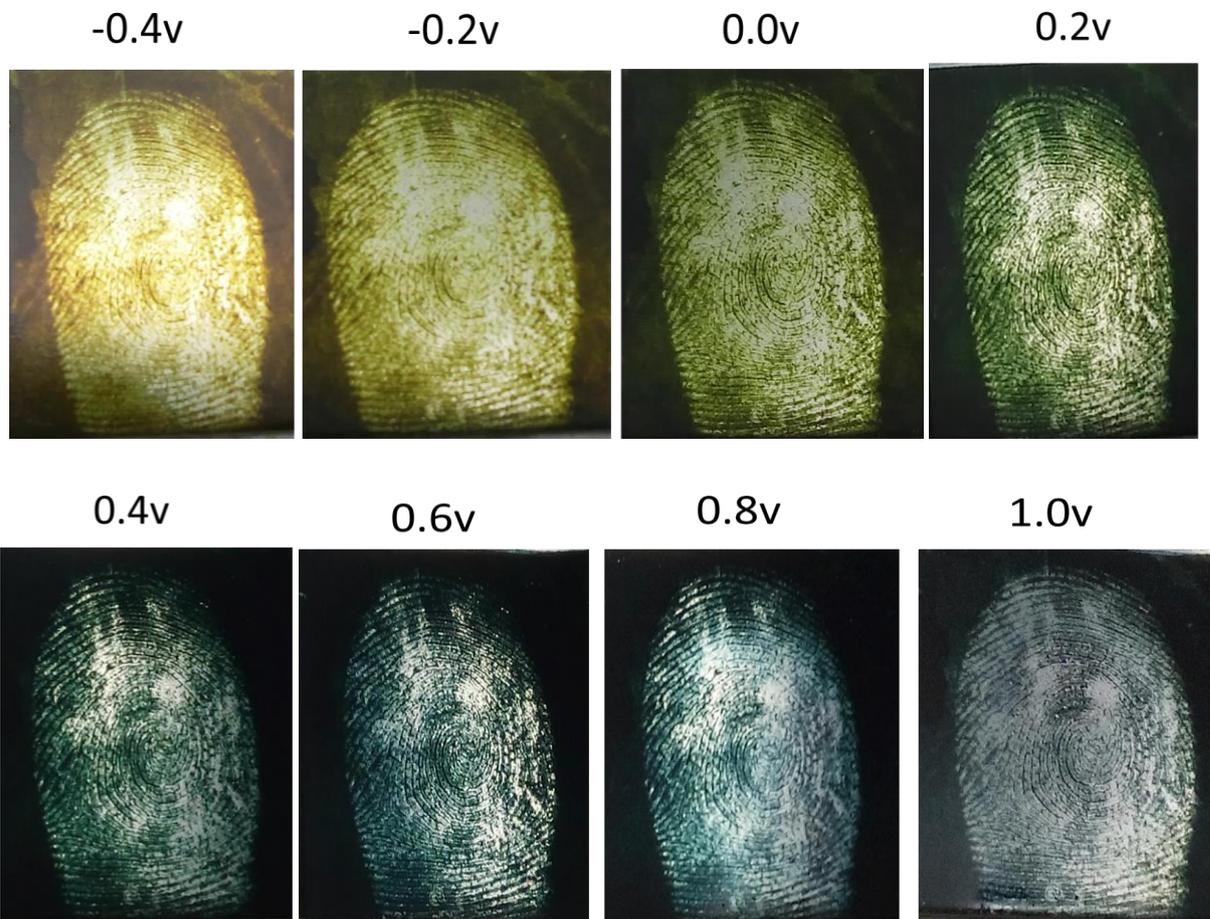
Fonte: Autora, 2019.

4.5 Caracterização eletroquímica dos filmes de PANi

Nesta etapa do trabalho, observa-se o efeito conferido ao aplicar diferentes potenciais nas placas de aço inoxidável, visto que os polímeros conjugados utilizados têm propriedades electrocromáticas, ou seja, varia sua coloração de acordo com o potencial aplicado.

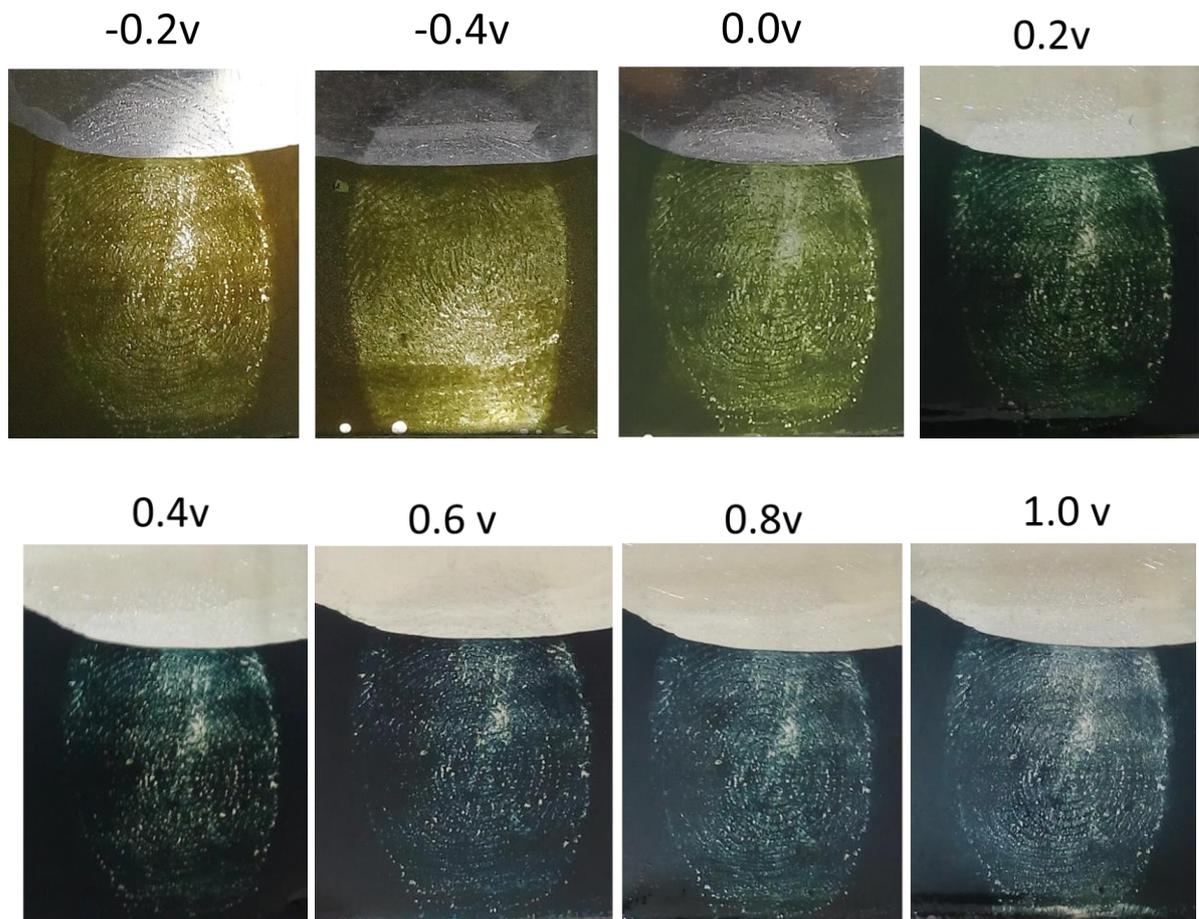
Tais filmes poliméricos foram caracterizados por cronoamperometria variando os potenciais entre -0,4 a 1,0 V em intervalos de 0,2 V, com o objetivo de observar o contraste entre a impressão digital latente e o filme de PANi em função do potencial aplicado (Tabela 6, 7 e 8), as melhores placas de cada metodologia foram submetidas a esta etapa do trabalho.

Tabela 6 - Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia I, placa (A) 100s.



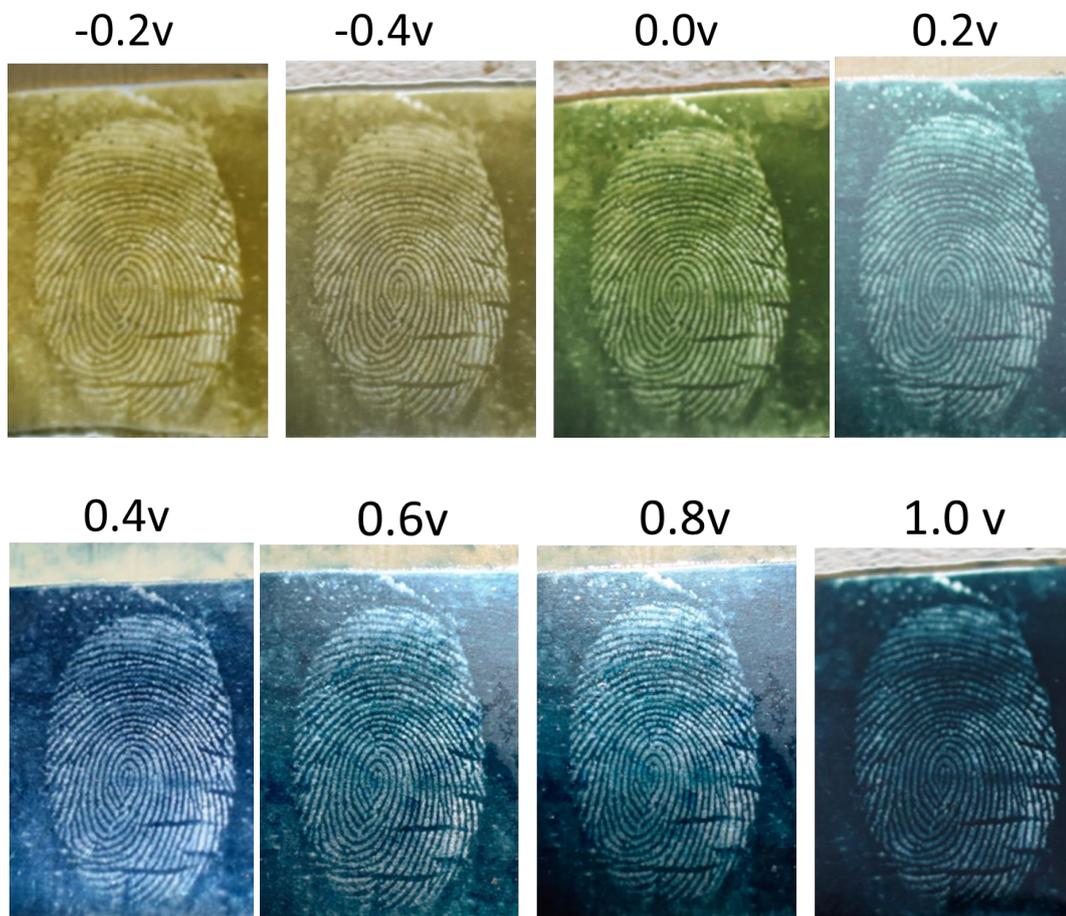
Fonte: Autora, 2019.

Tabela 7 - Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia II placa (A) 75s.



Fonte: Autora, 2019.

Tabela 8 - Variação de coloração dos filmes de PANi em função do potencial aplicado, metodologia III, (B) 30s.



Fonte: Autora, 2019.

As tabelas 6, 7 e 8 apresentam um conjunto de imagens dos filmes poliméricos depositados em aço inoxidável. Observamos que o efeito eletrocromico é claramente visível, já que os filmes apresentam colorações diferentes quando submetidos a potenciais distintos, as mudanças de cores observadas depende da variação do estado de oxidação do polímero (GIRO; 2000), este foi reduzido e oxidado entre os potenciais de -0,4 V a 1,0 V.

Como já foi discutido no trabalho a anilina possui 4 estágios de oxidação e cada um deles corresponde a uma cor, a variação ocorre entre a forma completamente reduzida cor amarela, passando pelas formas semi-oxidada que

possui a cor verde, parcialmente oxidada que possui cor azul, até a forma completamente oxidada que possui a cor purpura (WALLACE et al., 2009).

Observamos nas tabelas de 1 a 3 os estágios de oxidação já descritos na literatura, quando aplicado diferentes potenciais elétricos nas placas contendo o filme de PANi, -0,4 V à 0,0 V os filmes apresentaram uma coloração amarelada, observe que em 0,0 V o amarelo começa a ficar esverdeada, 0,2 V à 0,4 V a cor dos filmes poliméricos estão verdes e 0,6 V à 1,0 V os filmes de PANi estão ficando cada vez com a coloração azul mais intensa.

4.3 Eletrodeposição dos filmes de PANi sobre munição de arma de fogo (cartuchos de munição) e arma branca (facas).

Estudos envolvendo o desenvolvimento de técnicas para a revelação de impressões digitais em superfícies de metal aumentaram nos últimos anos, particularmente aqueles em cartuchos de munição e em facas (HILLMAN et al., 2012; HILLMAN, et al., 2013).

A visualização de impressões digitais latentes em cartuchos de munição gastos pode oferecer evidências forenses significativas, particularmente se o cartucho for recuperado na cena de um crime onde uma arma de fogo foi descarregada, na Figura 36, pode-se ver os cartuchos de munição com as impressões digitais latentes.

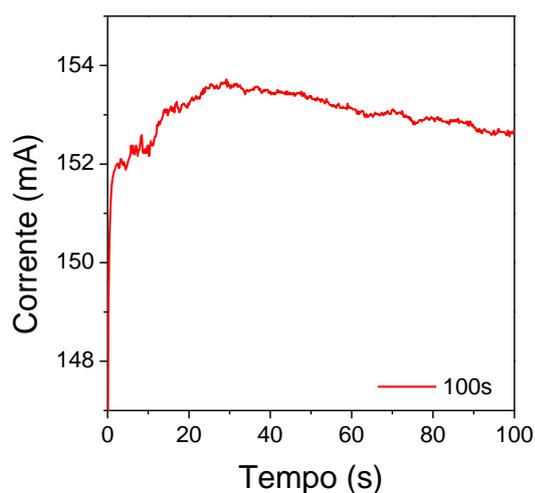
Figura 36 - Munição de arma de fogo (cartucho de munição), com as digitais latentes depositadas.



Fonte: Autora, 2019.

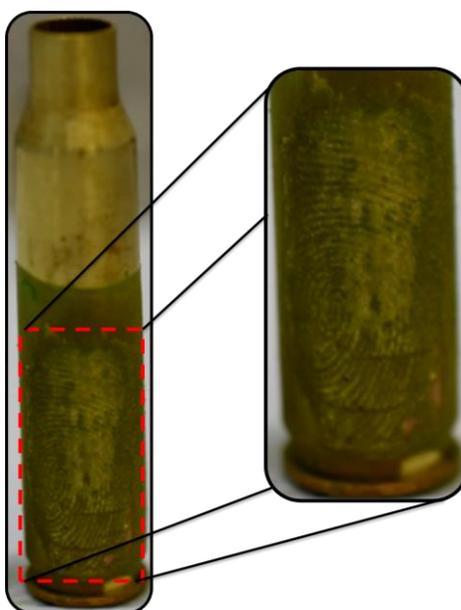
No intuito de tornar o trabalho o mais real possível, em relação ao trabalho dos peritos criminais, fizemos testes com armamentos, como, armas brancas utilizando facas, e armas de fogo, utilizando cartuchos de munição já deflagrados (cedidas pela Polícia Federal de Alagoas), as soluções foram preparadas com a mesma metodologia III aplicada no aço inoxidável.

Gráfico 4 - Cronoamperograma registrado durante a eletropolimerização da PANi, com tempo de 100s e potencial fixo de 0,8 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e cartucho de munição como eletrodo de trabalho em meio ácido (H_2SO_4 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2019.

Figura 37 - Eletrodeposição de PANi em munição de arma de fogo (cartucho de munição), utilizando a metodologia III.



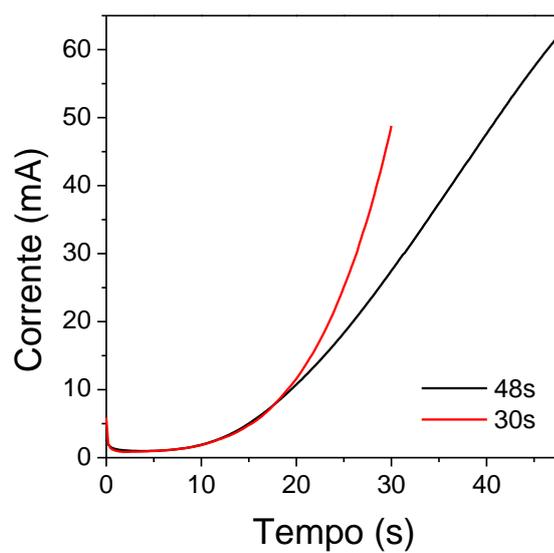
Fonte: Autora, 2019.

As circunstâncias podem fornecer um link entre um indivíduo e um cartucho antes que ele seja disparado por meio de depósitos de impressões digitais e, potencialmente, fornecer um link para o autor do crime. No entanto, a revelação de impressões digitais latentes em cartuchos de munição gastos, onde as impressões digitais foram previamente depositadas, é problemática. Mostrou-se que a inibição da subsequente visualização da impressão digital é causada pelo aumento da temperatura devido ao processo de queima e atrito abrasivo causado pelo carregamento e expulsão do cartucho. Outra questão que dificulta a visualização das impressões digitais dos cartuchos é a da superfície curva (MCHEM, 2013).

Uma questão importante na eletrodeposição na PANi em cartuchos de munição é a oxidação do material dos cartuchos (cobre), que acaba interferindo na solução, pois o cobre dos cartuchos se desloca e é depositado no contra eletrodo (platina). Os cartuchos apresentam propriedades diferentes do aço inoxidável, estudado anteriormente, para os quais o processo de deposição do polímero e, portanto, o aprimoramento de suas impressões digitais, será diferente, notamos essa diferença no tempo de deposição, substancialmente maior que no aço inoxidável e o gráfico que apresenta um comportamento diferente (Gráfico 4), entretanto, conseguimos a eletropolimerização da PANi, revelando assim as impressões digitais latentes nos cartuchos de munição, como vimos na Figura 37.

As facas são consideradas armas brancas, e são as mais utilizadas em cenas de crimes (MCHEM, 2013), pensando nisso fizemos testes para a eletrodeposição de PANi em facas, como o material utilizado na fabricação das facas é aço inoxidável, e como as reações redox eletroquímicas ocorrem na superfície, entre as impressões digitais latentes e o metal, não tivemos problemas para depositar a PANi nas facas, para estes utilizamos a metodologia III, já descrita neste trabalho. Podemos observar na figura 38 (A) e (B), a revelação da impressão digital latente.

Gráfico 5 - Cronoamperograma registrado durante a eletropolimerização da anilina sobre facas, com os tempos de 30s e 48s, com potencial fixo de 0,8 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e faca como eletrodo de trabalho em meio ácido (H_2SO_4 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

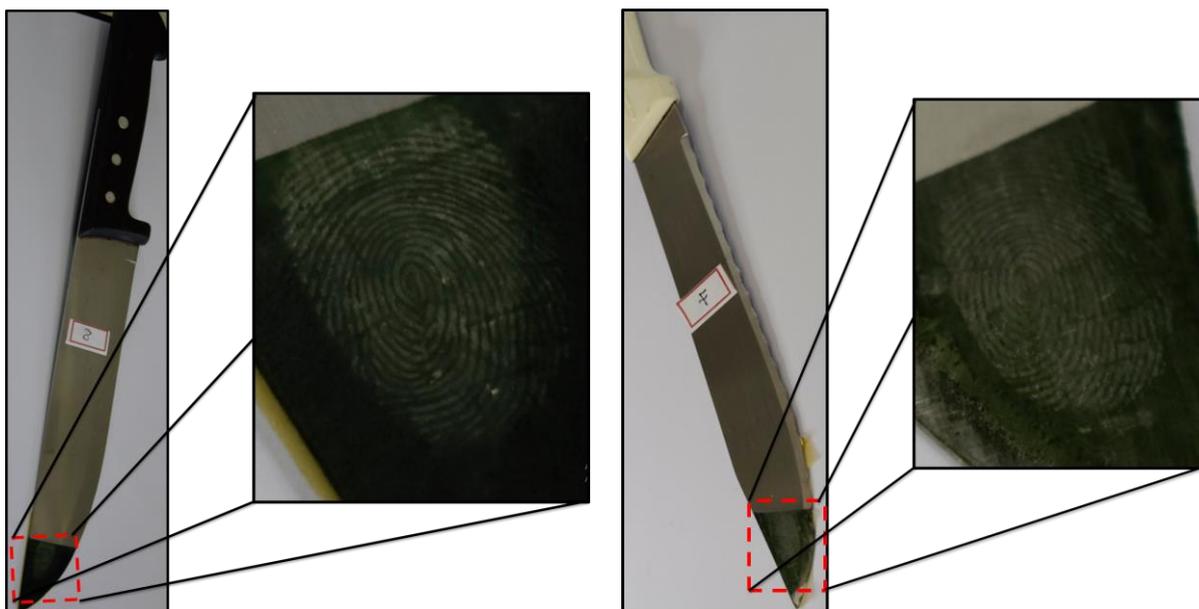


Fonte: Autora, 2019.

Figura 38 - Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da eletropolimerização da PANi sob impressão digital latente em arma branca, utilizando a metodologia III, (A) $t_s = 30s$ $Q = 0,353 C$, (B) $t_s = 48s$ e $Q = 0,407C$.

(A)

(B)



Fonte: Autora, 2019.

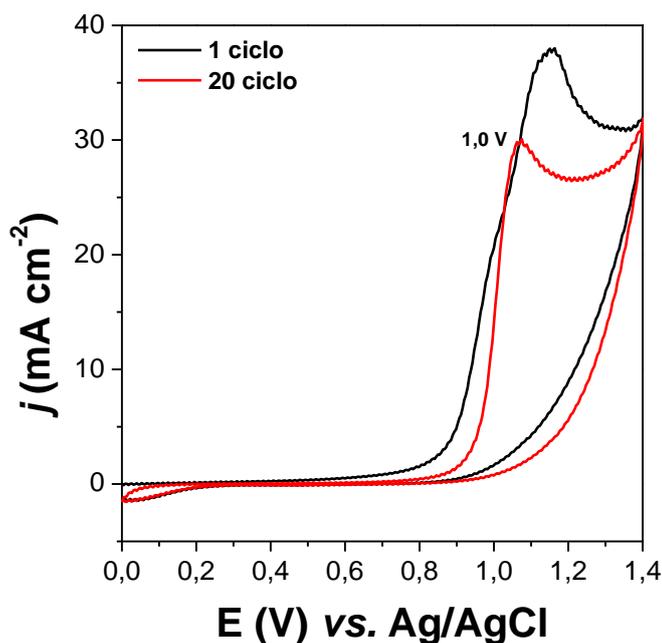
Notamos que em relação à revelação de impressões digitais em facas, o tempo de deposição é maior, se comparada com a placa de aço inoxidável, como a faca é composta de material diferente das placas de aço inoxidável, essa diferença no tempo de deposição é aceitável.

3.5 Revelação utilizando Luminol

O luminol pode ser polimerizado eletroquimicamente em uma solução ácida, sob condições potenciodinâmica ou potenciostática. A eletropolimerização do luminol pode assim ser considerada como uma técnica de imobilização de luminóforos. Foi relatado que a polimerização de luminol realizada em meio ácido envolve o grupo amino, sendo a estrutura polimérica gerada a partir do acoplamento para das moléculas de monómero (SASSOLAS et al., 2008). A Gráfico 6, a seguir representa o primeiro e o último ciclo dos voltamogramas da eletropolimerização do luminol.

Gráfico 6 – Voltamograma cíclico da eletropolimerização do luminol. Faixa de potencial de $0,0 \text{ V} \leq E \leq 1,4 \text{ V}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e aço inoxidável como eletrodo de trabalho

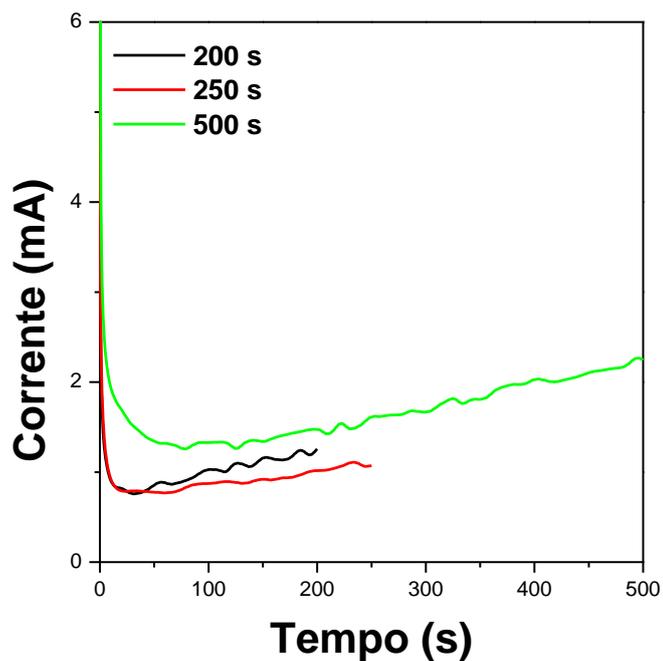
em meio ácido (H_2SO_4 , $0,5 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2019.

A eletropolimerização do luminol realizada através de cronoamperometria ocorreu aplicando-se um potencial constante de 0,9 V e variando-se os tempos de deposição entre 200 s e 500 s (Figura 39).

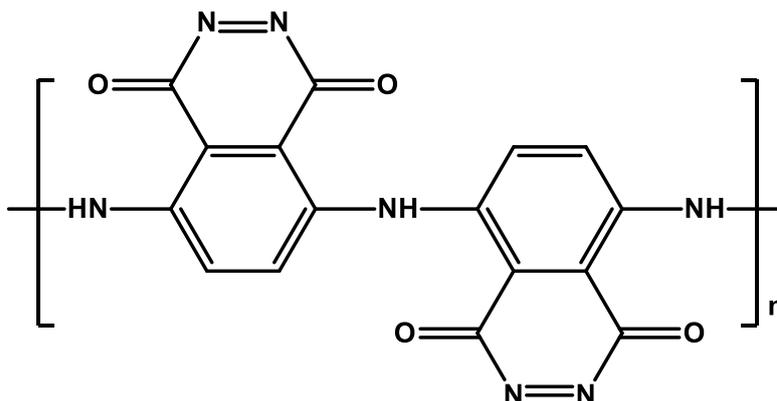
Gráfico 7 – Cronoamperogramas da eletrodeposição do poliluminol em tempos de 200 s a 500 s utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletrodo e aço inoxidável como eletrodo de trabalho.



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a literatura, a síntese através da eletropolimerização oxidativa do luminol em meio ácido ocorre de forma semelhante à da PANi (INZELT, 2000). A Figura 40 representa a estrutura do poliluminol obtido.

Figura 39 – Estrutura do poliluminol.



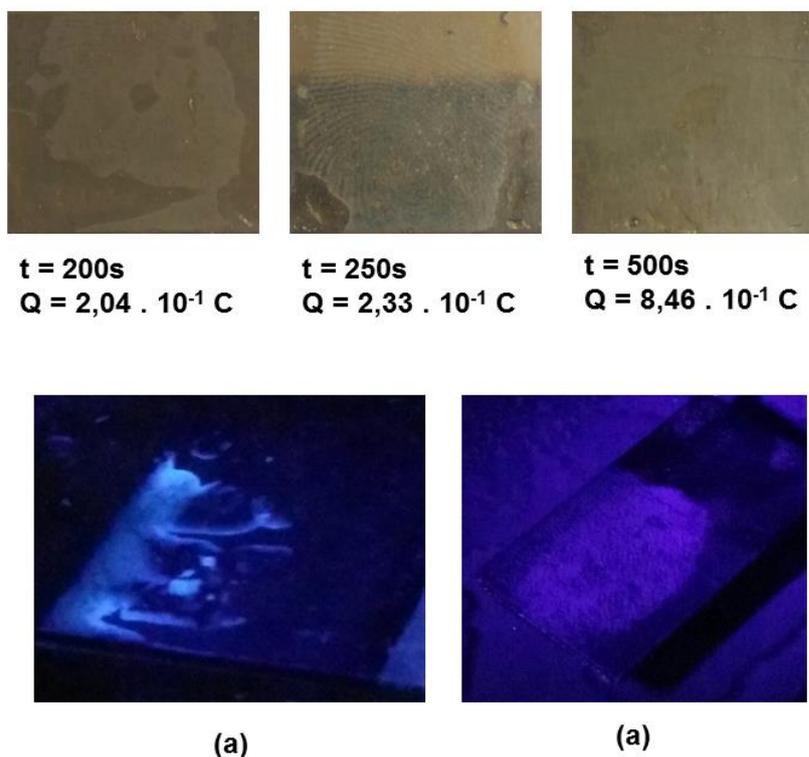
Fonte: INZELT, 2000; SASSOLAS et al., 2008.

A oxidação eletroquímica do luminol pode produzir um polímero auto-dopado. No entanto é difícil obter um filme do polímero, pois a eletroxidação do luminol em meio ácido produz dímeros devido à baixa solubilidade do luminol nesse meio (BALCERZAK, 2011), o que explicaria as baixas corrente apresentadas nos cronoamperogramas do gráfico 5, e a dificuldade de se obter filmes que revelasse de forma nítida as impressões digitais (Figura 40).

Mesmo não obtendo imagens apreciáveis das impressões digitais latentes tentou-se observar a fluorescência dos filmes utilizando soluções básicas (Figura 40 a e b), uma vez que a fluorescência ocorre na presença de soluções contendo o radical OH^\cdot conforme descrito na introdução. A fluorescência pode ser observada a partir da imersão do filme em uma solução de $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou mesmo NaOH (Figura 40 a e b, respectivamente). Em ambos os casos observou-se a fluorescência relativa ao luminol, porém, não foi possível distinguir claramente os detalhes da impressão digital. Além disso, no caso em que se utilizou a solução de NaOH com H_2O_2 ocorreu a dissolução do poliluminol depositado no aço inoxidável.

Figura 40 – Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da

eletropolimerização do poli(luminol) com diferentes cargas de deposição.



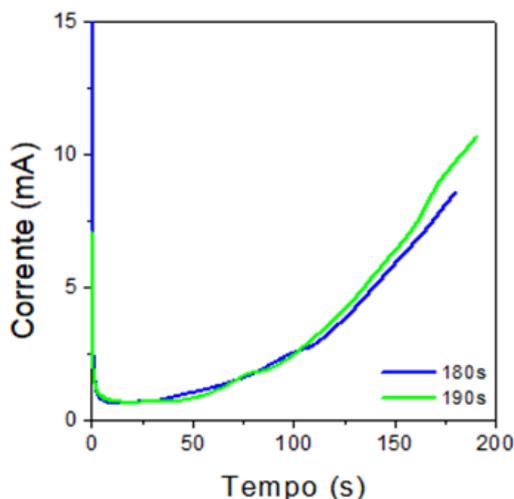
Fonte: Autora, 2019.

4.2 Eletrodeposição dos filmes de anilina e luminol/Poli(anilina-co-luminol)

Na tentativa de manter a fluorescência do luminol sem perder a aderência do filme polimérico na superfície do aço inoxidável, foi realizada a copolimerização da anilina com luminol, formando o poli(anilina-co-luminol) (ROBERTIS et. al., 2008; FERREIRA et. al., 2002; FERREIRA et. al., 2007).

No Gráfico 6 estão representados os cronoamperogramas referentes a eletrodeposição oxidativa da anilina com luminol, podemos observar que o tempo de polimerização do poli(anilina-co-luminol) comparado com o tempo de polimerização da PANi é consideravelmente maior, esse fenômeno se dá devido a formação do copolímero, já explicado anteriormente.

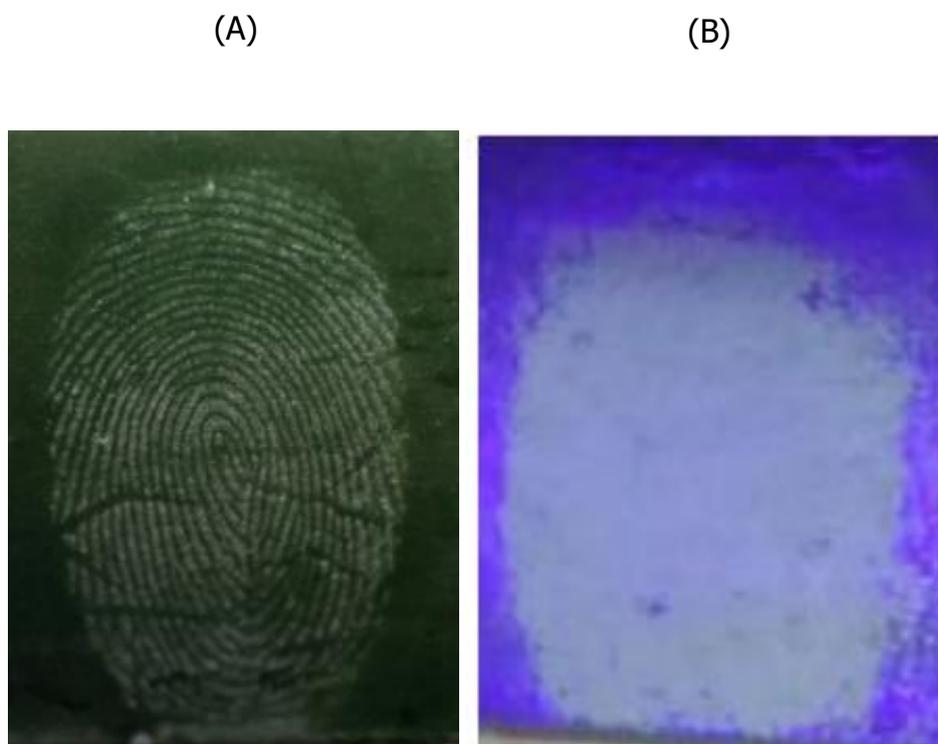
Gráfico 8 - Cronoamperogramas da eletrodeposição do poli(anilina-co-luminol), com tempos de 180s e 190s, potencial fixo de 0,8 V, utilizando os eletrodos Ag/AgCl como referência, platina como contra-eletródo e como eletródo de trabalho de aço inoxidável em meio ácido (H_2SO_4 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2019.

Observa-se que em comparação com a eletrodeposição da PANi o copolímero poli(anilina-co-luminol) tem um tempo de deposição bem elevado, mas o filme depositado tem característica visual idêntica ao filme de PANi (Figura 41-A), pois a fluorescência só se dar após a “revelação” (Figura 41-B) com a solução de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Infelizmente nesta etapa do trabalho a revelação a pesar de ter a emissão de luz azul característica do luminol, o filme polimérico não apresenta uma revelação nítida da impressão digital latente, pois a solução faz com que o filme se desprenda da placa de aço inoxidável.

Figura 41 - (A) Imagens das impressões digitais latentes reveladas a partir da eletropolimerização do poli(anilina-co-luminol), tempo de deposição 180s e $Q=0,545C$ e (B) revelação da fluorescência com solução de peróxido de hidrogênio.

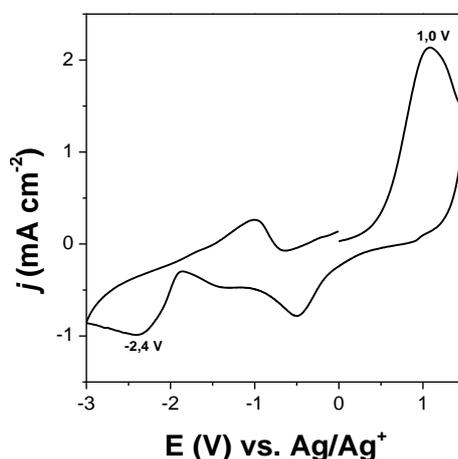


Fonte: Autora, 2019.

4.4.3 Revelação utilizando PANi e dansilglicina na forma de bicamada.

Após a obtenção do filme de PANi, conforme discutido no item 4.1, foi depositado por voltametria cíclica uma camada de dansilglicina sobre a camada da PANi, previamente depositada. O Gráfico 9 mostra o voltamograma com o comportamento eletroquímico do dansilglicina em $LiClO_4 / CH_3CN$ nas regiões anódica e catódica.

Gráfico 9 – Voltamograma cíclico da eletrodeposição do dansilglicina sobre aço inoxidável revestido previamente com PANi. Faixa de potencial de $-0,3 \text{ V} \leq E \leq 1,5 \text{ V}$ e $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Utilizando os eletrodos Ag/Ag^+ como referência, platina como contra-eletródo e aço inoxidável como eletródo de trabalho em acetonitrila e perclorato de lítio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autora, 2019.

Com base em trabalhos anteriores do grupo (SILVA, et. al., 2011), de acordo com os grupos funcionais presentes na estrutura molecular da dansilglicina, podem ocorrer as seguintes reações em meio aprótico: a oxidação anódica e irreversível, da amina terciária em 1,0 V e a eletrorredução do ácido carboxílico em -1,5 V, dando origem a ânions carboxilato que podem formar dímeros insolúveis (LUND E HAMMERICH, 2001).

A segunda camada composta pelo filme de dansilglicina foi depositada sobre a camada de PANi em meio de CH_3CN . Como eletródo de referência foi usado um eletródo de Ag/Ag^+ (CH_3CN) e como contra-eletródo foi usada uma placa de Platina ou aço inoxidável. O gráfico 9 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos durante a deposição da segunda camada (dansilglicina).

Figura 42 – Deposição do dansilglicina sobre a PAni.



Fonte: Autora, 2019.

A Figura 42 mostra a imagem da impressão digital após revelação a partir da deposição em bicamada (dansilglicina sobre PAni) sob luz ultravioleta. O que auxilia na visualização da impressão digital latente, que dependendo das condições da superfície pode ser de difícil visualização, mesmo utilizando métodos convencionais de revelação. A fluorescência, no caso do dansilglicina, possibilita obter uma melhor imagem de impressões digitais para que possam ser submetidas a análises posteriores de identificação do indivíduo.

Dentre os ensaios realizados para revelação de impressões digitais, utilizando PAni, poli(luminol), poli(anilina-co-luminol) e PAni/dansilglicina (bicamada), foi possível obter contraste cromático com os derivados de PAni, os derivados de luminol foram depositados sobre a superfície do aço inoxidável, apresentaram fluorescência, com auxílio de uma solução básica, mas não revelaram a impressão digital, já os ensaios utilizando PAni/dansilglicina (bicamada) foi possível revelar a impressão digital, com a deposição da PAni e posteriormente com a adição do dansilglicina, foi possível obter a imagem em “negativo” da impressão digital com fluorescência.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudada e otimizada a metodologia de revelação de impressões digitais latentes em diferentes superfícies metálicas (aço inoxidável, cartucho de munição, arma branca), foram obtidos filmes através da eletrodeposição de PANi, poli(anilina-co-luminol) e PANi/dansilglicina (bicamada).

Foi demonstrado que, juntamente com o controle adequado da concentração dos monômeros, do ácido e do tipo de ácido, do potencial e do tempo de deposição, foi permitido que o preenchimento progressivo das trincheiras entre os depósitos das impressões digitais fosse alcançado até obter um contraste ideal, útil para definir o método de deposição adequado de acordo com a superfície que será utilizada.

Na primeira fase de desenvolvimento deste trabalho, pôde-se determinar um parâmetro de tempo ideal de deposição da PANi, na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ mostrando que deposições na faixa de 25 - 30s são suficientes para formar uma camada de polímero com uma boa cobertura, para o Poli(anilina-co-luminol), melhores respostas foram obtidas nas deposições entre 170 – 190s na concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de PANi e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de luminol e utilizando a bicamada polianilina e dansilglicina (PANi-dansilglicina), primeira camada PANi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, segunda camada dansilglicina, $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, em eletrólito de acetonitrila (CH_3CN) e perclorato de lítio (LiClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo extremamente seguras para uma possível identificação de impressão digital.

A possibilidade de alterar as propriedades ópticas (cores) do filme depositado através da aplicação de uma tensão externa proporciona um meio para otimizar o contraste da imagem, introduzindo uma nova dimensão da imagem da impressão digital. Estas propriedades foram exploradas na segunda fase do trabalho. Na deposição da PANi, houve uma grande diferença no contraste dos filmes depositados, variam de acordo com o potencial aplicado, ou seja, o efeito eletrocromático é claramente visível. Na deposição do copolímero Poli(anilina-co-luminol), foi possível observar que após a aplicação da solução reveladora a digital apresentou uma fluorescência azul, cor característica do luminol, mas houve uma alteração na nitidez da impressão digital revelada, isto se deu pois para a

eletrodeposição do copolímero se faz necessário o meio ácido e a solução reveladora se dá em meio alcalino, fazendo com que o filme antes depositado sofra alterações físicas. Na deposição da PAni/dansilglicina foi possível observar a fluorescência do filme, após a deposição da camada de dansilglicina na revelação da impressão digital, perfeitamente visível, demonstrando assim que este procedimento com anilina e dansilglicina é um excelente revelador de impressões digitais latentes, tanto que se encontra com patente depositada pelo grupo de eletroquímica.

Vale salientar os resultados formidáveis obtidos na eletrodeposição dos filmes da PAni nos cartuchos de bala e nas facas, que são utilizados na maiorias dos crimes cometidos, como a resolução da revelação da impressão digital teve excelente resultado e na investigação os papiloscopistas (peritos que revelam impressões digitais nas cenas de crimes) necessitam de 12 pontos nas digitais para fazer o confronto entre digitais achadas em cenas de crimes e seus bancos de dados, a técnica pode ser utilizada com bastante tranquilidade, tendo em vista que hoje para revelar impressões digitais em superfícies metálicas utiliza-se cianoacrilato de etila (supercola) que é altamente tóxico e têm a necessidade de um aparato bem complexo, tanto para proteger a saúde do papiloscopista, tanto para manter a evidencia em bom estado, ou seja, na prática, esses resultados fornecem, do ponto de vista operacional, um método de revelação de impressões digitais latentes de alta qualidade, em superfície metálica, evidenciando ser bastante útil para a ciência forense.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGUN, A. A.; AUBERT, P. H.; THOMPSON, B. C.; SCHWENDEMAN, I.; GAUPP, C.L.; HWANG, J.; PINTO, N. J.; TANNER, D.B.; MACDIARMID, A. G.; REYNOLDS, J. R.; **“Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices.”** Chemical Materials, v. 16, p. 4401, 2004.

ALMEIDA, L. L. **“Síntese e propriedades do copolímero anfílico poli(3-hidroxibutirato)-bloco-poli([óxido de etileno) e preparação de nanopartículas”** [Dissertação] São Paulo, SP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

BANGE, K., **“Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings.”** Solar Energy Materials & Solar Cells, v.58, n 1, p 1-131, 1999.

BANKS, C.; MORTIMER, R.; MCINTOSH, S.; **Specialist Periodical Reports, Electrochemistry.** Vol 13; Royal Society of Chemistry (November 19, 2015).

____BERESFORD, A. L. et al. **Comparative Study of Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints with Existing Development Techniques.** Journal of Forensic Sciences, v. 57, n. 1, p. 93–102, 2012.

____BERESFORD, A. L.; HILLMAN, A. R. **Electrochromic enhancement of latent fingerprints on stainless steel surfaces.** Analytical Chemistry, v. 82, n. 2, p. 483–486, 2010.

____BERESFORD, A. L.; HILLMAN, A. R.; **Letters to Analytical Chemistry Electrochromic Enhancement of Latent Fingerprints on Stainless Steel Surfaces.** Analytical chemistry, v. 82, n. 2, p. 483–486, 2010.

BROWN R. M.; HILLMAN A. R. **Electrochromic enhancement of latent fingerprints by poly(3,4-ethylenedioxythiophene),** 2012.

CAETANO, D. S. **Síntese eletroquímica de filmes finos de polímeros e derivados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.** UFPR, 2012.

____CHEMELLO, E.; **Ciência Forense: Manchas de sangue.** Química Virtual, janeiro de 2007(c). Disponível em:. Acesso em 17 de dezembro de 2017.

____CHEMELLO, E. **“Ciência forense: Impressões digitais”.** Química virtual, 2006.

COLLINS, D. **Forensic Chemistry.** ed. 1. Estados Unidos da América: Brigham Young University – Idaho, Thomson Brooks / Cole, 2007.

FERREIRA, E. C.; ROSSI, A. V. **“A quimiluminescência como ferramenta analítica do mecanismo a aplicação da reação do luminol em métodos cinéticos de análise”**. Química nova na escola. Vol. 25. No. 6,1003-1011, 2002.

FERREIRA, V.; ABRANTES, L.M.; CASCALHEIRA, A.C. **“Electrochemical polymerisation of luminol with aniline: A new route for the preparation of self-doped polyanilines”**. ScienceDirect, Elsevier, 2007.

GIRO, R.; **Estudo da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina**; Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP Instituto de Física “Gleb Wataghin”; 2000.

INZELT, G. et al. **Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects**. Electrochimica Acta, v. 45, p. 2403–2421, 2000.

JAIN, A.; HONG, L. & BOLLE, R.. **On-Line Fingerprint Verification**. In: IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol.19, nº 4, pp. 302-313, 1997.

JAIN, A.; HONG, L.; PANKANTI, S. & BOLLE, R.. **An Identity-Authentication System using Fingerprints**. Proceedings of the IEEE, vol. 85, nº 9, pp. 1365-1388, 1997.

JAIN, A.; ROSS, A. & PRABHAKAR, S. **An Introduction to Biometric Recognition**. In: IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, Special Issue on Image- and VideoBased Biometrics, Vol. 14, No. 1, January 2004.

KINLEN, P.J.; LIU J., DING Y.; GRAHAM C.R.; REMSEN E.E. **“Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline”**. Macromolecules, v. 31, p. 1735-1744, 1998.

KHAIRY, M.; GOUDA, M. E. **Electrical and optical properties of nickel ferrite/polyaniline nanocomposite**. Journal of Advanced Research, v. 6, n. 4, p. 555–562, 2015.

LAMPERT, M. C., **“Eletrochromic materials and devices for energy efficient windows.”** Solar Energy Material. v. 11, n. 1, p. 1-27, 1984.

LEITE, O. D.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA, F. R. P; **Um experimento de análise em fluxo envolvendo reações enzimáticas e quimiluminescência**, Quim. Nova, Vol. 27, No. 2, 337-341, 2004.

LEITE, O. D.; OLIVEIRA, G. G.; JANEGITZ, B. C.; BATISTÃO, M. B.; SALAMI, F. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; **Determinação de paracetamol pela inibição da reação quimiluminescente do luminol-hipoclorito de sódio em um sistema de análise**

em fluxo empregando o conceito de multicomutação. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, 1755-1759, 2009.

LINHARES, L. M.; ARAÚJO, O. A. “**estudo da influência do tipo de ácido orgânico dopante nas propriedades elétricas da polianilina**”, Química Industrial, UnUCET- UEG.

LUND, H.; HAMMERICH, O.; **Organic Electrochemistry: Revised and Expanded.** 4th ed , Marcel Dekker, New York, 2001.

MAMENDES, N.J; PRADO, L. A. S.A. “**Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações.**” Química nova na escola. Vol.28. No 2,281-288, 2005.

MAIA, F. S. “**Criminalística geral**”, Fortaleza-Ceará, 2012.

MALUQUE. F. A. “**Química forense: Papel e desafios na investigação criminal**”, Vol. 03, Nº 07, Ano II, Janeiro - Março de 2016.

MANO, E. B.; EDGARD BLUCHER; **Introdução a polímeros**, 1999.

MCHEM, B. L. A.; **The electrochromic enhancement of latente fingerprints os metal surfasses**; Department of Chemistry, University of Leicester; 2013.

MÜLLER, D. **Incorporação de polímeros intrinsecamente condutores em nanofibras de celulose bacteriana.** 2012. 143 fls. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MOYA, L. M. “**Efeitos da radiação sobre as propriedades eletroquímicas da polianilina.**” [Dissertação] Curitiba, PR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, 2006.

OLIVEIRA, S. C.; TORRESI, R. M. “**Uma visão das tendências e perspectivas em eletrocromismo: A busca de novos materiais e desenhos mais simples.**” Química nova, v. 23, n. 1, 1999.

OLIVEIRA, R. S.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, S. C.; PONZIO, E. A.; “**Materiais eletrocromicos orgânicos: Uma breve revisão de Vilógenos, Ftalocianinas e alguns complexos de metais de transição.**” Revista Virtual Quim., v. 4, p. 596-629, 2013.

OLIVEIRA, M. F. “**Química forense: A utilização da química na pesquisa de vestígios de crime**”. Química nova na escola, nº 24, 2006.

PIATTI, T.M; RODRIGUES, R.A.F. **Plásticos: características, uso, produção e impactos ambientais**, EdUFAL, 2013.

PADILLA, R. M. A. **“Estudo de transporte de carga de polímeros de Polianilina.”** [Dissertação] Rio de Janeiro, RJ. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC – Rio, 2011.

RAHAMAN, M.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. **Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: Effect of carbon black structure.** Journal of Materials Science, v. 46, n. 11, p. 3989–3999, 2011.

RICARDO, A.; MARCO A. G. A.; et all; **Quimiluminescência orgânica: alguns experimentos de demonstração para a sala de aula**, 1997.

ROBERTIS, E.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A.; **Electropolymerization Studies of PAni/(poly)luminol Over Platinum Electrodes**; Laboratory of Interfacial Electrochemistry – Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, SP, Brazil, 2008.

SANTIM, R. H.; SP, I. S. **Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão.** p. 80, 2011.

SANTANA, A. T. **“Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores”**, Curso de Tecnologia em Polímeros da UEZO, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, C. D. S. **“Oxidação quimiluminescente do luminol em meios micelares: Desenvolvimento de um ensaio para determinação da capacidade anti-radicalar”**. São Paulo, 2008.

SILVERIO, F. **“Preparação e caracterização de materiais híbridos formados pela interação entre hidróxidos duplos lamelares e siliconas aniônicas”**. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

SEBASTIANY et al. **“A utilização da Ciência Forense e da investigação criminal como estratégia didática na compreensão de conceitos científicos”**. Educación Química. V. 24(1), p. 49-56, 2013. ISSN 0187-893-X.

VIOLA, F. M. **Estudo sobre formas de melhoria na identificação de características relevantes em imagens de impressão digital.** 2006, 122 fl. Dissertação (Mestrado em Computação). Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.

VASCONCELOS, R. C. S. **“Sistemas Automáticos de Identificação de Impressões Digitais”**. FATEC, 2007.

YU, G.;GAO, J.;HUMMELEN, J. C.;WUDL, F.;HEEGER, A. J. **Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a network of internal donor-acceptor hetrojunctions.** *J. Science*, v. 270, n. p. 3, 1995.

YAMASHITA, B.; FRENCH, V. **“Latent print development”**. Chapter 7, 2010.